

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-219113

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl. G03C 1/38
G03C 1/04
G03C 1/053

(21)Application number : 06-210734 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 12.08.1994 (72)Inventor : AONO TOSHIKI
YABUKI YOSHIHARU

(30)Priority

Priority number : 05339155 Priority date : 06.12.1993 Priority country : JP

(54) PHOTOGRAPHIC ELEMENT

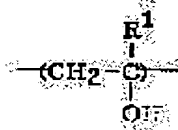
(57)Abstract:

PURPOSE: To form a hydrophobic surface in spite of coating with an aq. system as well as to convert a dispersed water-insoluble photographically useful material into fine particles by incorporating a compd. represented by a specified formula.

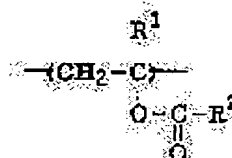
CONSTITUTION: A compd. represented by formula I is incorporated. In the formula I, R is a hydrophobic group or a hydrophobic polymer, P is a polymer contg. one of structural units A (formula II), B (formula III) and C (formula IV) and having a polymn. degree of 10 to 3,500 and (n) is 1 or 2. In the formulae II-IV, R is-H or 1-6C alkyl, R² is -H or 1-10C alkyl, R³ is-H or -CH₃, R⁴ is-H, -CH₃, etc., X is -H, -COOH (including ammonium or metallic salt), etc., and Y is -COOH (including ammonium or metallic salt), -SO₃H (including ammonium or metallic salt), etc.



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3442157

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-219113

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 1/38
1/04
1/053

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願平6-210734

(22) 出願日 平成6年(1994)8月12日

(31) 優先権主張番号 特願平5-339155

(32) 優先日 平5(1993)12月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青野 俊明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 写真要素

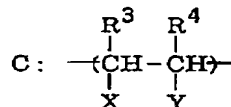
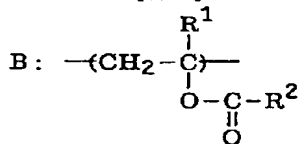
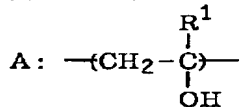
(57) 【要約】

【構成】 式(I) $R-(S-P)_n$ の化合物を含有する写真要素。式(I)中、Rは疎水性基又は疎水性重合体、Pは下記構造単位A、B及びCのうちの1つ以上を含む重合度10~3500の重合体、nは0又は1 (構造単位A、B、C中、R¹は-H又は低級アルキル基、R²は-H又は低級アルキル基、R³は-H又は-CH₃、R⁴はH、-CH₃、-CH₂COOH又は-CN、Xは-H、-COOH又は-CONH₂、Yは-COOH、-SO

3H、-OSO₃H、-CH₂SO₃H、-CONH(CH₂)₂CH₂SO₃H又は-CONHCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₃Cl⁻)

【効果】 種々の用途の写真要素中に、悪影響を及ぼさずに水不溶性写真有用物質を安定に導入でき、更に該物質を写真要素中で安定に存在させ得る。該物質の分散物の微粒化が可能になる。また水系塗布ながら表面が疎水性である。

【化1】

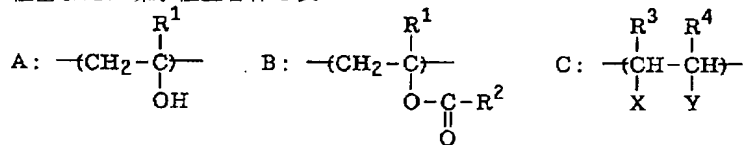


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表わされる化合物を含有することを特徴とする写真要素。

一般式 (I) $R - (S - P)_n$

〔式 (I) 中、R は疎水性基または疎水性重合体を表わ



ここで、R¹ は -H 又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わし、R² は -H 又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表わし、R³ は -H 又は -CH₃ を表わし、R⁴ は H、-CH₃、-CH₂COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は -CN を表わし、X は -H、-COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は -CONH₂ を表わし、Y は -COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-SO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-OSO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-CH₂SO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H (アンモニ

し、P は下記構造単位 A、B 及び C のうちの少なくとも 1 つを含み、重合度が 10 以上 3500 以下の重合体を表わす。n は 1 又は 2 を表わす。

【化 1】

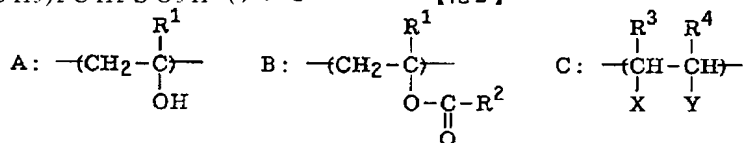
ウム基又は金属塩を含む) 又は -CONHCH₂CH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃C 1⁻ を表わす。]

【請求項 2】 水不溶性写真有用物質と下記一般式 (I) で表わされる化合物を組み合わせて含有することを特徴とする写真要素。

一般式 (I) $R - (S - P)_n$

〔式 (I) 中、R は疎水性基または疎水性重合体を表わし、P は下記構造単位 A、B 及び C のうちの少なくとも 1 つを含み、重合度が 10 以上 3500 以下の重合体を表わす。n は 1 又は 2 を表わす。]

【化 2】



ここで、R¹ は -H 又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わし、R² は -H 又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表わし、R³ は -H 又は -CH₃ を表わし、R⁴ は H、-CH₃、-CH₂COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は -CN を表わし、X は -H、-COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は -CONH₂ を表わし、Y は -COOH (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-SO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-OSO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-CH₂SO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む)、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H (アンモニウム基又は金属塩を含む) 又は -CONHCH₂CH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃C 1⁻ を表わす。]

【請求項 3】 前記構造単位 A、B 及び C の含率の x、y 及び z モル%が、x + y + z = 100、0 ≤ x ≤ 100、0 ≤ y ≤ 75、0 ≤ z ≤ 100 である請求項 1 又は 2 記載の写真要素。

【請求項 4】 前記構造単位 A、B 及び C の含率の x、y 及び z モル%が、x + y + z = 100、0 ≤ x ≤ 100、0 ≤ y ≤ 50、0 ≤ z ≤ 50 である請求項 1 又は 2 記載の写真要素。

【請求項 5】 前記 P の重合度が 10 ~ 500 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の写真要素。

【請求項 6】 前記 R が、置換又は未置換の脂肪族基、

芳香族基又は脂環基である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の写真要素。

【請求項 7】 前記 R がポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体並びにポリ塩化ビニルから選ばれた疎水性重合体の少なくとも一種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の写真要素。

【請求項 8】 前記 R が重合度 2 以上 500 以下の疎水性重合体である請求項 7 記載の写真要素。

【請求項 9】 前記 R¹ が -H であり、R² が -CH₃ である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の写真要素。

【請求項 10】 前記 R¹ が -H であり、R² が -CH₃ であり、P の構造単位 C がイタコン酸モノマーである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の写真要素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は写真要素、特に、水不溶性写真有用物質の写真要素中での存在安定性を改良する化合物を含有する写真要素に関するものであり、又は表面が疎水的に改良された写真要素に関するものである。

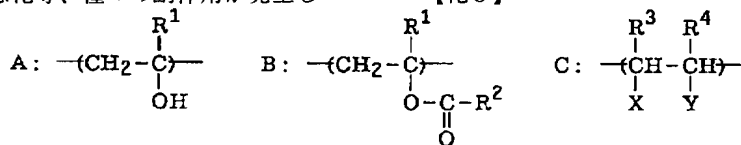
【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀写真分野においては、様々な写真機能を発現させるために種々の写真有用化合物を親水性コロイド層中に導入して、感光材料や受像材料な

どの写真要素を構築している。写真有用物質を写真要素の親水性コロイド層に導入する方法としては、写真有用物質が水に溶解可能な場合はそれらに溶解して塗布液に直接添加する方法がとられるが、写真有用物質が水に不溶性の場合には、水に混和性の有機溶剤に溶解して塗布液に直接添加する、水に非混和性の有機溶剤に溶解して保護コロイド液中に乳化分散して塗布液に添加する（乳化分散法）、固体状態で水又は保護コロイド液中にミル等により微分散して固体分散物として塗布液に添加する（固体分散法）、ラテックスとして塗布液に添加するなどの方法が採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の水不溶性写真有用物質を親水性コロイド中に導入する各種方法において、該有用物質の溶解助剤又は分散助剤として、従来から種々の界面活性剤が使用されている。しかしながら、従来の写真要素に用いられた界面活性剤は、その効果をだすためには、それぞれに適した界面活性剤を選択する必要がある、しかも、選択使用した界面活性剤であっても、写真有用物質の溶液や分散物の安定性が充分でなく、析出や分散物の凝集が発生したり、写真要素の保存経時中にも析出やブリーディングを起こすことがあった。また、用途によっては界面活性剤をかなり大量に用いる必要があったため、ベタツキ、生保存性の悪化、接着故障、添加薬品の層間拡散による故障（混色、経時劣化など）、塗布特性の悪化等、種々の副作用が発生し



【0006】ここで、 R^1 は H 又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、 R^2 は H 又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、 R^3 は H 又は CH_3 を表わし、 R^4 は H 、 CH_3 、 CH_2COOH （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は CN を表わし、 X は H 、 COOH （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は CONH_2 を表わし、 Y は COOH （アンモニウム基又は金属塩を含む）、 SO_3H （アンモニウム基又は金属塩を含む）、 OSO_3H （アンモニウム基又は金属塩を含む）、 $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）、 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ を表わす。]

【0007】上記一般式（I）の化合物は、水不溶性写真有用物質と組み合わせて含有させることによって、より顕著な効果が発揮される。上記一般式（I）で表わされる化合物の代表的な例として、ビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体あるいは更にカルボキシル基等のアニオン性基を有する第3モノ

た。更に、薄層化、反応性の向上などのために、水に不溶な写真有用物質の分散物粒子を更に微粒子にすることが望まれている。更にまた、耐接着性、表面への水の付着抑制などのために、水系塗布でありながら表面を疎水的にすることが必要な場合があった。従って、本発明の目的は、種々の用途の写真要素中に水不溶性写真有用物質を安定に導入でき、更に該物質を写真要素中で極めて安定に存在させることができ、且つ副作用のほとんどない界面活性剤を使用した写真要素を提供することにある。また、本発明の他の目的は、水不溶性の写真有用物質の分散物の微粒子化を可能にする界面活性剤を使用した写真要素を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、水系塗布でありながら表面が疎水性である写真要素を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記一般式（I）で表わされる化合物を含有することの特徴とする写真要素によって達成されることが見出された。



〔式（I）中、 R は疎水性基または疎水性重合体を表わし、 P は下記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表わす。 n は1又は2を表わす。〕

【0005】

【化3】

マー成分を含むビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体の末端をアルキル基又は疎水性重合体で変性したものが挙げられる。

【0008】ポリビニルアルコール（PVA）系重合体は、従来から写真分野において、それ自身保護コロイドとして、又はフィルムの強度向上のためにゼラチン等の水溶性蛋白質保護コロイドとブレンドして用いられている（例えば、特開昭63-20349号公報）が、本発明に従い、式（I）で表わされる化合物を写真要素に用いることにより、特に水不溶性写真有用物質と組み合わせることで、該物質の写真要素中での安定性が格段に向上することが判明したものである。更に、本発明の化合物（I）は、その適性を勘案することなく種々の写真要素に用いることができ、副作用も極めて少ないものである。また、本発明の化合物（I）を用いることにより、水不溶性の写真有用物質の分散物の微粒子化が可能となったものである。更には、水系塗布でありながら、本発明の化合物（I）を含む塗布液をコーティングした表面は、疎水的であり、接触角が極めて大きく

なることが判った。

【0009】ここで、組み合わせて含有するとは、水不溶性写真有用物質と本発明の化合物(I)を同一層に含有することを意味し、特にこの場合の写真要素は、ある層中に本化合物(I)を存在させて製造した水不溶性写真有用物質の分散物を有することを意味する。この場合、本発明の化合物(I)は、水不溶性写真有用物質の添加層に存在するが、好ましくは水不溶性写真有用物質の乳化、分散時に、又は水に混和性の有機溶剤に溶解して塗布液中に添加する場合は塗布液中に、存在する。

【0010】また、本発明で達成される安定性は、水不溶性の写真有用物質の固体分散物又は乳化分散物の溶解及び冷蔵経時安定性、写真乾膜中での分散物の安定性をいうものである。即ち、安定性が高いほど、分散微粒子(またはオイルドロブレット)の凝集、合一、析出などがなく、また乾膜においては、微分散状態で固定されていて写真有用物質が層間拡散して混色、経時劣化などの故障やしみ故障を起こさないものである。

【0011】更に、本発明の化合物(I)を水不溶性写真有用物質と組み合わせて用いることにより、該有用物質とバインダーや他の添加剤との相互作用による悪影響が少なくなる。例えば、該有用物質が固体分散染料の場合には、この染料とバインダー(セラチン等)の相互作用により、塗布が困難になったり、所望の吸収を有する塗布層が得にくいといった問題が、本発明により解決できる。

【0012】本発明の化合物(I)は、写真分野で従来用いられていた界面活性剤よりも比較的分子量が大いことが一つの特徴であるが、更に従来の界面活性剤の親水性基としてエチレンオキサイド等のノニオン性のアルキレンオキサイド基、カルボキシル基、スルホン基、磷酸基などのアニオン性基、四級アンモニウム基などのカチオン性基を通常一つ有しているのに対して、本発明の化合物(I)の親水性基は、OH基を含むモノマー単位の繰り返し構造、アニオン性基の繰り返し構造及びカチオン性基の繰り返し構造のうちのいずれか1つ以上を有しており、この繰り返し構造が従来の界面活性剤と比べてかなり大きいことに特徴がある。このように、親水性部が大い上に、更にポリアニオン又はポリカチオンが存在する場合には、それらにより分散粒子間に大きな静電的反発力が生ずる。本発明の顕著な効果はこれらによって引き出されているものと推定される。本化合物(I)は、塗布助剤、帯電防止剤、表面摩擦調節剤、表面疎水化剤としても使用することができる。

【0013】一般式(I)におけるRの疎水性基としては、脂肪族基(例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基など)、芳香族基(例えばフェニル基、ナフチル基など)及び脂環基があり、これらは置換されているものも含む。置換基としては、脂肪族基、芳香族基、脂環基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニ

トロ基、N-置換スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキル基、アシル基などが挙げられる。

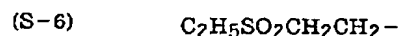
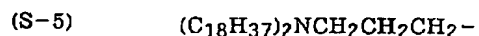
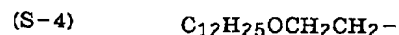
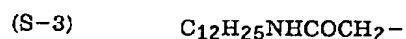
【0014】一般式(I)におけるRの疎水性基がアルキル基の場合には、炭素数3~70、好ましくは4~50、特に8~24が好ましい。更に、Rは、置換又は未置換の、脂環基、芳香族炭化水素基又は疎水性重合体の場合、疎水性写真有用物質との相溶性が高く、該疎水性写真有用物質の分散安定性を高める効果がより大きい。

【0015】また、一般式(I)におけるRが疎水性重合体の場合、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル(例えばポリメタクリル酸メチル)及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、ポリブテン、ポリ酢酸ビニル、ポリバーサチック酸ビニル等に代表される水に不溶性のビニル重合体やビニル共重合体、ポリオキシプロピレンやポリオキシテトラメチレンの如き水に不溶性のポリオキシアルキレン類、更にはポリアミド及びポリエステル等の水不溶性重合体等が挙げられる。特にポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体並びにポリ塩化ビニルが好ましく用いられる。また、疎水性重合体の重合度は2以上500以下、好ましくは2以上200以下、更に好ましくは2以上100以下である。

【0016】一般式(I)のRが疎水性基の場合の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0017】

【化4】

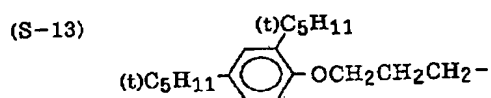
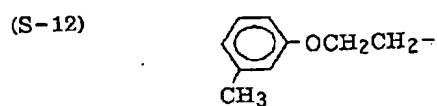
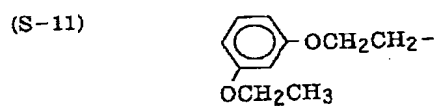
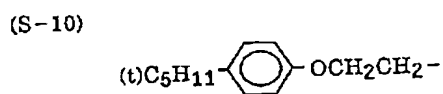
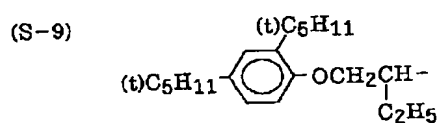
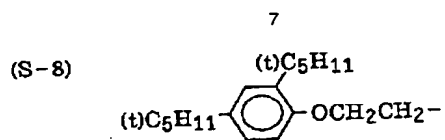


【0018】

【化5】

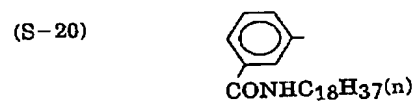
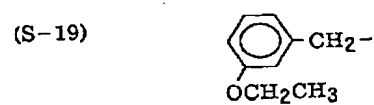
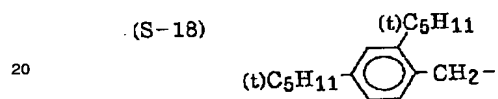
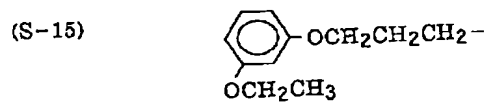
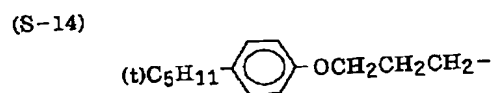
(5)

特開平 7 - 2 1 9 1 1 3



【0019】

【化6】



【0020】

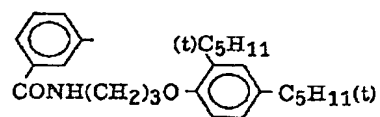
【化7】

40

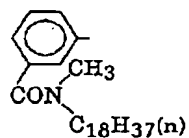
50

9

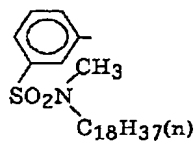
(S-21)



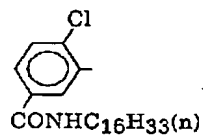
(S-22)



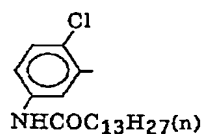
(S-23)



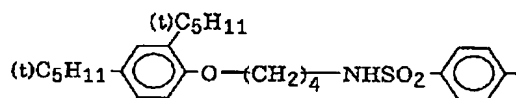
(S-24)



(S-25)



(S-26)

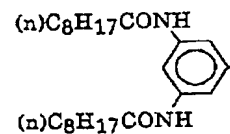


【0 0 2 1】

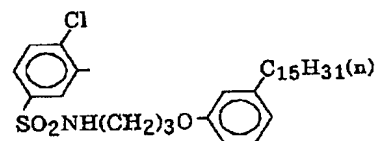
【化 8】

10

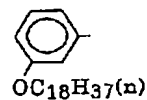
(S-27)



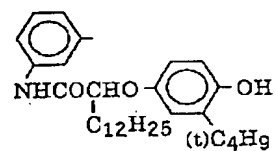
(S-28)



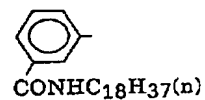
(S-29)



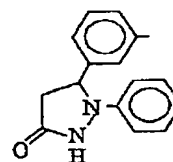
(S-30)



(S-31)



(S-32)

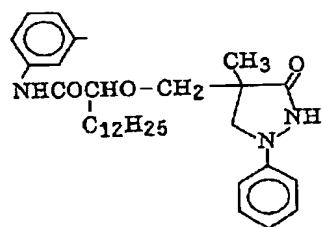


【0 0 2 2】

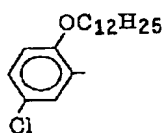
【化 9】

11

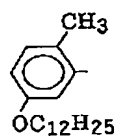
(S-33)



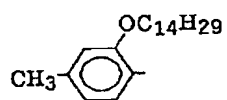
(S-34)



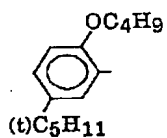
(S-35)



(S-36)



(S-37)

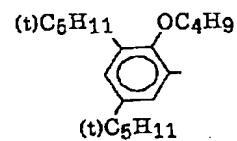


【 0 0 2 3 】

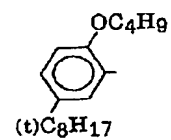
【 化 1 0 】

12

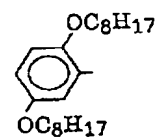
(S-38)



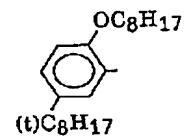
(S-39)



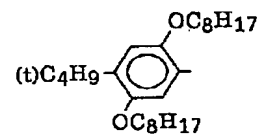
(S-40)



(S-41)



(S-42)

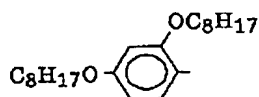


【 0 0 2 4 】

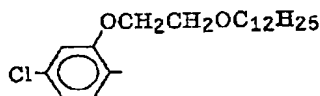
【 化 1 1 】

13

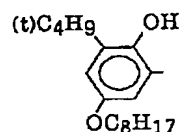
(S-43)



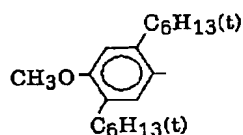
(S-44)



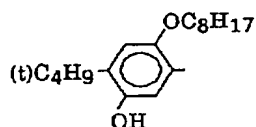
(S-45)



(S-46)



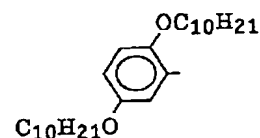
(S-47)



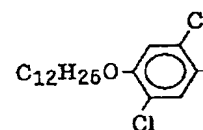
【0025】
【化12】

14

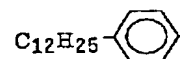
(S-48)



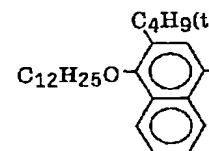
(S-49)



(S-50)



(S-51)



10

20

30

40

50

【0026】本発明の一般式 (I) で表される化合物に関し、重合体Pは上記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含む重合体である。重合体Aを構成する構造単位Aとしては具体的には、ビニルアルコール、 α -メチルビニルアルコール、 α -プロピルビニルアルコール等が挙げられる。重合体Pを構成する構造単位Bとしては酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びこれらの α 置換体が挙げられる。更に重合体Pを構成する構造単位Cとしてはアクリル酸、メタクリル酸又はクロトン酸（それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、マレイン酸又はイタコン酸（それぞれモノアルキルエステル、アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、ビニルホスホン酸、ビニル硫酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸又は2-メタクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸（それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド又はメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の水中でイオン解離する単量体単位が挙げられる。

【0027】これらの中で構造単位Aとしては、ビニルアルコール単位が、構造単位Bとしては酢酸ビニル単位が、また構造単位Cとしてはカルボン酸（アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む）又はスルホン酸

(アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)がより好ましい単位である。

【0028】重合体Pを構成する上記構造単位A、B及びCの含量については特に制限はないが、構造単位Cの含量が1モル%以下の場合、一般式(P)で表される重合体が水溶性又は水分散性であるためには、構造単位Aの含量は50モル%~100モル%であるのが好ましい。

【0029】本発明の一般式(I)で表される化合物は水溶性から水分散性まで広い範囲のものを含む。本発明の一般式(I)で表される化合物が水溶性又は水分散性である限りにおいては、重合体Pが上記構造単位A、B及びC以外の構造単位を含むことも何ら差し支えなく、これらの構造単位として、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、アクリロニリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又はフッ化ビニル単位が挙げられる。該重合体Pの重合度は10~3500、好ましくは10~2000、更に好ましくは10~1000、特に好ましくは10~500である。

【0030】該重合体Pの構造単位A及びBにおけるR²の低級アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が挙げられ、特にメチル基が好ましい。また、該アルキル基はヒドロキシル基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルホンアミド基等により置換されていてもよい。

【0031】写真要素においては、写真性、製造適性、物理性などの理由でゼラチンが最も一般的に用いられる。本発明の一般式(I)で表される化合物をゼラチン

と1重量%以上の割合で混合して用いる場合、ゼラチンと相溶する組成の化合物が好ましい。そのような化合物としては、構造単位Bが50モル%以下、構造単位Cがカルボキシル基を含み且つ該カルボキシル基が単位あたり1個の場合その含率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは15モル%以上であり、該カルボキシル基が単位あたりn個の場合その含率は上記の1/nが好ましい。ゼラチンとの相溶性の観点より特に好ましい本発明の一般式(I)で表される化合物としては、重合体Aがビニルアルコールで含率が50モル%以上、重合体Bが酢酸ビニルで40モル%以下、重合体Cがイタコン酸(アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)で2モル%以上である重合体である。また写真要素は通常親水性バインダーの多層構成よりなるが、層構成によってはある層のバインダーとして、本発明の一般式(I)で表される化合物を単独で用いることもでき、そのような場合にはゼラチンと相溶性が十分でないものも用いることができる。

【0032】本発明の一般式(I)で表される化合物は、本発明の目的により、これを構成するP及びRの最適化学組成、分子量等は異なるが、どの目的においても、PとRの重量比が $0.001 \leq R/P \leq 2$ 、より好ましくは $0.01 \leq R/P \leq 1$ の組成を有するものが特に効果が優れている。

【0033】本発明における一般式(I)で表わされる化合物の具体例を表-Aに挙げるが、これに限定されるものではない。

【0034】

【表1】

表-A

化合物 No.	R	重合度	P				n*3	
			A *1 含率 (モル%)	B *2 含率 (モル%)	C 含率(モル%)	重合度		
P-1	(S-1)	—	98	2	—	300	1	
P-2	(S-1)	—	88	12	—	300	1	
P-3	(S-1)	—	98	2	—	200	1	
P-4	(n) C ₄ H ₉	—	90	10	—	78	1	
P-5	(n) C ₈ H ₁₇	—	88	12	—	88	1	
P-6	(n) C ₃₀ H ₆₁	—	88	12	—	750	1	
P-7	(n) C ₁₈ H ₃₇	—	98	2	—	260	1	
P-8	C ₁₂ H ₂₅ (分岐)	—	98	2	—	300	1	
P-9	ポリメタクリル酸 メチル	22	94.5	2.5	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CONHC-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.0	110	1
P-10	ポリスチレン	20	93.6	1.4	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	5.0	150	1
P-11	ポリオキシブレ ビレン	55	79.1	15.9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	5.0	440	1
P-12	ポリスチレン	10	89.7	0.3	同 上	10.0	45	

【0035】

【表2】

表-A(つづき1)

化合物 No.	R	P					n*3	
		重合度	A *1 含率 (モル%)	B *2 含率 (モル%)	C 含率(モル%)	重合度		
P-13	ポリスチレン	10	0	70.0	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 30.0	105		
P-14	ポリオキシプロピレン	50	95.6	2.4	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2.0	110	2	
P-15	ポリスチレン	20	95.4	1.6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$ 3.0	85	2	
P-16	ポリスチレン	20	88	2	同 上	5.0	300	1
P-17	ポリメタクリル酸 メチル	30	88	2	同 上	7.5	300	1
P-18	ポリアクリル酸 n-ブチル	30	88	2	同 上	10.0	300	1

【0036】

【表3】

表-A(つづき2)

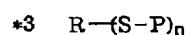
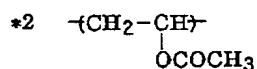
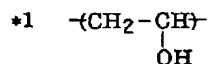
化合物 No.	R.	P					n*3
		重合度	A*1 含率 (モル%)	B*2 含率 (モル%)	C 含率(モル%)	重合度	
P-20	(S-1)	—	98	2	同 上 10.0	400	1
P-21	(S-1)	—	88	2	同 上 7.5	300	1
P-22	(S-1)	—	88	2	同 上 5.0	300	1
P-23	ポリメタクリル酸 n-ブチル	10	98	2	—	300	1
P-24	ポリスチレン	20	98	2	—	300	1
P-25	(S-7)	—	98	2	—	180	1
P-26	(S-8)	—	98	2	—	110	1
P-27	(S-10)	—	98	2	—	190	1
P-28	(S-18)	—	98	2	—	88	1
P-29	(S-27)	—	98	2	—	200	1
P-30	(S-50)	—	98	2	—	200	1
P-31	(S-39)	—	93	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{CH)-} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ 5.0	400	1
P-32	(S-50)	—	93	2	同 上	400	1

【0037】

【表4】

表-A(つづき3)

化合物 No.	R	P					n*3
		重合度	A*1 含率 (モル%)	B*2 含率 (モル%)	C 含率(モル%)	重合度	
P-33	(S-1)	—	93	2	$\begin{array}{c} \text{-(CH-CH)-} \\ \quad \\ \text{COONa COONa} \end{array}$ 5.0	300	1
P-34	(S-39)	—	93	2	同 上	300	1
P-35	(S-50)	—	93	2	同 上	300	1
P-36	ポリスチレン	20	93	2	同 上		1



【0038】本発明における一般式(I)の化合物の使用量は、使用する写真有用物質の物性、量によって異なるが、通常0.01g/m²~20g/m²、好ましくは0.1g/m²~10g/m²である。一般式(I)で表される化合物は、例えば、特開昭62-288643号、同61-254237号、同61-254238号、同61-254239号、同61-254240号等の公報に記載される方法によって合成することができる。また、一般式(I)の重合体における重合体Rがアルキル基の場合は、市販品としても入手可能である(例えば、MP-103、MP-203、MP102など;株式会社クラレ製)。

【0039】本発明において使用することのできる水不溶性写真有用化合物とは、写真用途に有用な任意の有機化合物及び有機又は無機の染料および顔料を意味し、本願明細書における水不溶性とは、写真有用物質の必要量を写真要素中に添加する際、塗布液を塗布可能な範囲の限界濃度まで希釈しても溶解性の不足のため、水溶液としてその塗布液中に全量添加できない場合をいう。通常20℃の水100gに対する溶解度が10以下、好ましくは5以下のものに対して言う。

【0040】本発明に使用し得る水不溶性写真有用化合物としては、色素像形成カプラー、色素像供与レドックス化合物、ステイン防止剤、カブリ防止剤、紫外線吸収

剤、退色防止剤、混色防止剤、造核剤、ハロゲン化銀溶剤、漂白促進剤、フィルター用色素及びこれらの前駆体、染料、顔料、増感剤、硬膜剤、増白剤、減感剤、現像剤、帯電防止剤、酸化防止剤、現像薬スカベンジャー、媒染剤、マツト剤、現像促進剤、現像抑制剤、熱溶剤、色調調節剤、及びこれらを分散するための媒体として用いられる分散用オイルや分散用ポリマーラテックス、水不溶性の無機塩（水酸化亜鉛など）などが挙げられ、これらの化合物の記載例としては、リサーチ・ディ

【0041】 a) 色素像形成カプラー

芳香族第一級アミン現像主薬の酸化生成物とカップリングして、有色又は無呈色の色素を形成する化合物はカプラーと呼ばれる。カプラーとしては、イエロー、マゼンタ、シアン及び黒色のカプラーが有用である。

【0042】 本発明に使用できるイエローカプラーとしては、オイルプロテクト型のアシルアセトアミド系カプラーが代表例として挙げられる。その具体例は、米国特許第2,407,210号、同第2,875,057号および同第3,265,506号などに記載されている。二当量イエローカプラーとしては米国特許第3,408,194号、同第3,447,928号、同第3,933,501号および同第4,022,620号などに記載された酸素原子離脱型のイエローカプラーあるいは特公昭58-10739号、米国特許第4,401,752号、同第4,326,024号、R. D. No. 18053 (1979年4月)、米国特許第1,425,020号、西独出願公開第2,219,917号、同第2,261,361号、同第2,329,587号および同第2,433,812号などに記載された窒素原子離脱型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。 α -ピバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性に優れており、一方 α -ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られる。これらのうち、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0043】 本発明に使用できるマゼンタカプラーとしては、オイルプロテクト型の、インダソロン系もしくはシアノアセトール系（好ましくは5-ピラゾロン系およびピラゾロトリアゾール類などピラゾロアゾール系）のカプラーが挙げられる。5-ピラゾロン系カプラーは3-位がアリールアミノ基もしくはアシルアミノ基で置換さ

れたカプラーであることが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2,311,082号、同第2,343,703号、同第2,600,788号、同第2,908,573号、同第3,062,653号、同第3,152,896号および同第3,936,015号などに記載されている。二当量の5-ピラゾロン系カプラーの離脱基として、米国特許第4,310,619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4,351,897号に記載されたアリールチオ基が好ましい。また欧州特許第73,636号に記載のバラスト基を有する5-ピラゾロン系カプラーの場合には高い発色濃度が得られる。

【0044】 ピラゾロアゾール系カプラーとしては、米国特許第3,369,879号記載のピラゾロベンズイミダゾール類、米国特許第3,725,067号に記載されたピラゾロ〔5,1-c〕〔1,2,4〕トリアゾール類、R. D. No. 24220 (1984年6月)に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色色素のイエロー副吸収の少なさ及び光堅牢性の点で欧州特許第119,741号に記載のイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール類、欧州特許第119,860号に記載のピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾールは好ましい。これらのうち、特に米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、R. D. No. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、R. D. No. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが好ましい。

【0045】 本発明に使用できるシアンカプラーとしては、オイルプロテクト型のナフトール系およびフェノール系のカプラーがあり、米国特許第2,474,293号に記載のナフトール系カプラー、好ましくは米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号および同第4,296,200号に記載された酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表例として挙げられる。またフェノール系カプラーの具体例は、米国特許第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号などに記載されている。湿度および温度に対し堅牢なシアンカプラーは、本発明で好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第3,772,002号に記載されたフェノール核のメター位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカプラー、米国特許第2,772,162号、同第3,758,308号、同第4,126,39

6号、同第4、334、011号、同第4、327、173号、西独特許公開第3、329、729号および特開昭59-166956号などに記載された2、5-ジアシルアミノ置換フェノール系カプラーおよび米国特許第3、446、622号、同第4、333、999号、同第4、451、559号および同第4、427、767号などに記載された2一位にフェニルウレイド基を有しかつ5一位にアシルアミノ基を有するフェノール系カプラーなどである。

【0046】特開昭60-237448号、同61-153640号、同61-14557号等に記載された5一位がスルホンアミド基、アミド基などで置換されたナフトール系カプラーは発色色画像の堅牢性が特に優れ、好ましいものである。さらに、特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556号に記載のピラゾロアゾール系カプラーや、米国特許第4、818、672号に記載のイミダゾール系カプラーも使用することができる。

【0047】これらのうち、米国特許第4、052、212号、同第4、146、396号、同第4、228、233号、同第4、296、200号、同第2、369、929号、同第2、801、171号、同第2、772、162号、同第2、895、826号、同第3、772、002号、同第3、758、308号、同第4、334、011号、同第4、327、173号、西独特許公開第3、329、729号、欧州特許第121、365A号、同第249、453A号、米国特許第3、446、622号、同第4、333、999号、同第4、775、616号、同第4、451、559号、同第4、427、767号、同第4、690、889号、同第4、254、212号、同第4、296、199号、特開昭61-42658号等に記載のものが特に好ましい。

【0048】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3、451、820号、同第4、080、211号、同第4、367、282号、同第4、409、320号、同第4、576、910号、英国特許2、102、137号、欧州特許第341、188A号等に記載されている。発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4、366、237号、英国特許第2、125、570号、欧州特許第96、570号、西独特許（公開）第3、234、533号に記載のものが好ましい。

【0049】発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カプラーは、R. D. Nb. 17643のMI-G項、同Nb. 307105のMI-G項、米国特許第4、163、670号、特公昭57-39413号、米国特許第4、004、929号、同第4、138、258号、英国特許第1、146、368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4、774、181号に記載

のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4、777、120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0050】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のR.

D. Nb. 17643、MI-F項及び同Nb. 307105、MI-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許第4、248、962号、同第4、782、012号に記載されたものが好ましい。また、R. D. Nb. 11449、同Nb. 24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラーは、漂白能を有する処理工程の時間を短縮するのに有効であり、特に、前述の平板状ハロゲン化銀粒子を用いる感光材料に添加する場合に、その効果が大きい。現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2、097、140号、同第2、131、188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0051】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4、130、427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4、283、472号、同第4、338、393号、同第4、310、618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173、302A号、同第313、308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、米国特許第4、555、477号等に記載のリガンド放出するカプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4、774、181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。上記のカプラー等は感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種以上を併用することができる。

【0052】b) 色素像供与レドックス化合物
本発明に使用し得る他の水不溶性化合物としては、カラー拡散転写感光材料（湿式現像用及び熱現像用）で使用される色素像供与レドックス化合物がある。具体的には、下記一般式〔LI〕で表わされる化合物である。

10

20

30

40

50

一般式〔L I〕

$(\text{Dye}-Y)_n-Z$

Dye は色素基、一時的に短波化された色素基または色素前駆体基を表わし、Y は単なる結合又は連結基を表わし、Z は画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応又は逆対応して $(\text{Dye}-Y)_n-Z$ で表わされる化合物の拡散性に差を生じさせるか、または、Dye を放出し、放出された Dye と $(\text{Dye}-Y)_n-Z$ との間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を表わし、n は 1 または 2 を表わし、n が 2 の時、2 つの (Dye-Y) は同一でも異なっているもよい。

【0053】一般式〔L I〕で表わされる色素供与性化合物の具体例としては下記の①～⑤の化合物を挙げることができる。尚、下記の①～③はハロゲン化銀の現像に逆対応して拡散性の色素像（ポジ色素像）を形成するものであり、④と⑤はハロゲン化銀の現像に対応して拡散性の色素像（ネガ色素像）を形成するものである。

【0054】① 米国特許第 3, 134, 764 号、同第 3, 362, 819 号、同第 3, 597, 200 号、同第 3, 544, 545 号、同第 3, 482, 972 号等に記載されている、ハイドロキノン系現像薬と色素成分を連結した色素現像薬。この色素現像薬はアルカリ性の環境下で拡散性であるが、ハロゲン化銀と反応すると非拡散性になるものである。

② 米国特許第 4, 503, 137 号等に記されている通り、アルカリ性の環境下で拡散性色素を放出するがハロゲン化銀と反応するとその能力を失う非拡散性の化合物も使用できる。その例としては、米国特許第 3, 980, 479 号等に記載された分子内求核置換反応により拡散性色素を放出する化合物、米国特許第 4, 199, 354 号等に記載されたイソオキサゾロン環の分子内巻き換え反応により拡散性色素を放出する化合物が挙げられる。

【0055】③ 米国特許第 4, 559, 290 号、欧州特許第 220, 746 A 2 号、米国特許第 4, 783, 396 号、公開技報 87-6199 等に記されている通り、現像によって酸化されずに残った還元剤と反応して拡散性色素を放出する非拡散性の化合物も使用できる。その例としては、米国特許第 4, 139, 389 号、同第 4, 139, 379 号、特開昭 59-185333 号、同 57-84453 号等に記載されている還元された後に分子内の求核置換反応により拡散性の色素を放出する化合物、米国特許第 4, 232, 107 号、特開昭 59-101649 号、同 61-88257 号、R. D. No. 24025 (1984 年) 等に記載された還元された後に分子内の電子移動反応により拡散性の色素を放出する化合物、西独特許第 3, 008, 588 A 号、特開昭 56-142530 号、米国特許第 4, 343, 893 号、同第 4, 619, 884 号等に記載されている還元後に一重結合が開裂して拡散性の色素を放出する

化合物、米国特許第 4, 450, 223 号等に記載されている電子受容後に拡散性色素を放出するニトロ化合物、米国特許第 4, 609, 610 号等に記載されている電子受容後に拡散性色素を放出する化合物が挙げられる。

【0056】また、より好ましいものとして、欧州特許第 220, 746 A 2 号、公開技報 87-6199、米国特許第 4, 783, 396 号、特開昭 63-201653 号、同 63-201654 号等に記載された一分子内に N-X 結合（X は酸素、硫黄または窒素原子を表わす）と電子吸引性基を有する化合物、特開平 1-26842 号に記載された一分子内の SO_2-X （X は上記と同義）と電子吸引性基を有する化合物、特開昭 63-271344 号に記載された一分子内に P-O-X 結合（X は上記と同義）と電子吸引性基を有する化合物、特開昭 63-271341 号に記載された一分子内に C-X' 結合（X' は X と同義か又は $-\text{SO}_2-$ を表わす）と電子吸引性基を有する化合物が挙げられる。また、特開平 1-161237 号、同 1-161342 号に記載されている電子受容性基と共役する π 結合により還元後に一重結合が開裂し拡散性色素を放出する化合物も利用できる。この中でも特に一分子内に N-X 結合と電子吸引性基を有する化合物が好ましい。その具体例は欧州特許第 220, 746 A 2 号又は米国特許第 4, 783, 396 号に記載された化合物 (1)～(3)、(7)～(10)、(12)、(13)、(15)、(23)～(26)、(31)、(32)、(35)、(36)、(40)、(41)、(44)、(53)～(59)、(64)、(70)、公開技報 87-6199 に記載された化合物 (11)～(23) などである。

【0057】④ 拡散性色素を脱離基に持つカプラーであって還元剤の酸化体との反応により拡散性色素を放出する化合物（DDR カプラー）。具体的には、英国特許第 1, 330, 524 号、特公昭 48-39165 号、米国特許第 3, 443, 940 号、同第 4, 474, 867 号、同第 4, 483, 914 号等に記載されたものがある。

⑤ ハロゲン化銀または有機銀塩に対して還元性であり、相手を還元すると拡散性の色素を放出する化合物（DRR 化合物）。この化合物は他の還元剤を用いなくてもよいので、還元剤の酸化分解物による画像の汚染という問題がなく好ましい。その代表例は、米国特許第 3, 928, 312 号、同第 4, 053, 312 号、同第 4, 055, 428 号、同第 4, 336, 322 号、特開昭 59-65839 号、同 59-69839 号、同 53-3819 号、同 51-104343 号、RD17465 号、米国特許第 3, 725, 062 号、同第 3, 728, 113 号、同第 3, 443, 939 号、特開昭 58-116537 号、同 57-179840 号、米国特許第 4, 500, 626 号等に記載されている。DRR 化合物の具体例としては前述の米国特許第 4, 50

0, 626号の第22欄～第44欄に記載の化合物を挙げることができるが、なかでも前記米国特許に記載の化合物(1)～(3)、(10)～(13)、(16)～(19)、(28)～(30)、(33)～(35)、(38)～(40)、(42)～(64)が好ましい。また米国特許第4, 639, 408号第37～39欄に記載の化合物も有用である。

【0058】c) 紫外線吸収剤

本発明を実施するに適した紫外線吸収剤は、例えば特公昭42-21687号、同48-5496号、特開昭47-1026号、英国特許第1, 293, 982号等に記載されている。これらのうち特に、油溶性の紫外線吸収剤が好ましい。

【0059】d) 有機又は無機の染料、顔料

本発明に使用する染料又は顔料としては、アゾ系、アゾメチン系、オキソノール系、シアニン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノロン系、ジオキサジン系、インジゴ系、ペリノン・ペリレン系、酸化チタン、カドミニウム系、酸化鉄系、酸化クロム、カーボンブラック等の有機染料又は無機染料等があり、その他着色剤として従来使用される公知の色素あるいはそれらの混合物いずれも使用し得る。本発明におけるこれら染料は、製造直後の水性ペースト状態あるいは粉末状態等いかなる状態でも使用することができる。特に、米国特許第4, 420, 555号、特開昭61-204630号、同61-205934号などに記載されている油溶性染料の分散に本発明は有用である。

【0060】本発明における特に有用な油溶性染料について以下に説明する。本発明に用いられる特に有用な染料は種々の周知の染料のいずれであってもよい。これらの染料の構造としてはアリーリデン化合物、ヘテロ環アリーリデン化合物、アントラキノロン類、トリアリールメタン類、アゾメチン色素、アゾ色素、シアニン、メロシアニン、オキソノール、スチリル色素、フタロシアニン、インジゴその他のものがある。本発明に用いられる染料は水不溶性であり、かつ酢酸エチルへの溶解度が10g/リットル(40℃)以上のものが好ましく、発色団の構造は重要ではない。

【0061】アリーリデン化合物は酸性核とアリーリ基が1つまたは複数のメチン基によって連結されたものを表す。酸性核としては2-ピラゾリン-5-オン、2-イソオキサゾリン-5-オン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、ベンゾイルアセトニトリル、シアノアセトアミド、シアノアセトアニリド、シアノ酢酸エステル、マロン酸エステル、マロンジアニリド、ジメドン、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、マロニトリル、1, 2-ジヒドロ-6-ヒドロキシピリジン-2-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、ピラゾロ[3, 4-b]ピリジン-3, 6-ジオン、インダン-1, 3-ジオン、ヒダントイン、チオヒダントイン、2, 5-ジヒドロフラン-2-オンなど

がある。アリーリ基としてはフェニル基があるが、これはアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基等の電子供与性基で置換されていることが好ましい。

【0062】ヘテロ環アリーリデン化合物は酸性核と複素芳香環が1つまたは複数のメチン基によって連結されたものを表す。酸性核としては上記のものがある。複素芳香環としてはピロール、インドール、フラン、チオフェン、ピラゾール、クマリンなどがある。

【0063】アントラキノロン類はアントラキノロンに電子供与性基または電子吸引性基が置換したものを表す。トリアリールメタン類は1つのメチン基に置換アリーリ基(同一でも異なってもよい)が3つ結合した化合物を表す。例えばフェノールフタレインがある。

【0064】アゾメチン色素は酸性核とアリーリ基が不飽和窒素連結基(アゾメチン基)により連結されたものを表す。酸性核としては上記のもの他に写真用カプラーとして知られているものを含む。インドアニリン類もアゾメチン色素に属する。アゾ色素はアリーリ基または複素芳香環基がアゾ基によって連結されたものを表す。

【0065】シアニンは塩基性核2つが、1つまたは複数のメチン基によって連結したものを表す。塩基性核としてはオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、キノリン、ピリジン、インドレニン、ベンゾインドレニン、ベンゾセレナゾール、イミダゾキノキサリン等の四級塩やピリリウムがある。

【0066】メロシアニン色素は上記の塩基性核と酸性核が二重結合により連結しているか、または1つ以上のメチン基によって連結しているものを表す。オキソノール染料は上記の酸性核2つが、1つまたは3以上の奇数個のメチン基によって連結されたものを表す。スチリル色素は上記塩基性核とアリーリ基が、2つまたは4つのメチン基で連結したものを表す。フタロシアニンは金属に配位していても、していなくともよい。インジゴは無置換、置換のインジゴでよく、チオインジゴも含む。

【0067】e) 分散用油分

水不溶性化合物を微細に水性媒体中に分散させた際に結晶析出を抑制するのに使用する高沸点有機物質(分散用油分)としては、水に事実上不溶で、常圧で沸点190℃以上のものが好ましい。又写真要素を構成する膜の弾性率の調整、油溶性物質の捕獲、密着性又は接着性の調整など種々の目的で高沸点有機物質(分散用油分)の乳化分散物を含有させることが要求されることがある。この種の有機物質としては、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、カルボン酸アミド類、エーテル類、フェノール類、アニリン類、置換炭化水素類及び界面不活性な疎水性有機重合体などの中から選ぶことができる。その具体的な例を挙げるとフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジメトキシエチル、アジピン酸ジ-n-ブチル、ア

ゼレン酸ジイソオクチル、クエン酸トリ-*n*-ブチル、ラウリン酸ブチル、セバシン酸ジ-*n*-ブチル、リン酸トリシクロヘキシル、リン酸トリ-*n*-ブチル、リン酸トリイソオクチル、*N*、*N*-ジエチルカプリル酸アミド、*N*、*N*-ジメチルパルミチン酸アミド、*n*-ブチル-(*m*-ペンタデシル)フェニルエーテル、エチル-(2, 4-ジ-*tert*-ブチル)フェニルエーテル、2, 5-ジ-*tert*-アミルフェノール、2-*n*-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリン、塩化パラフィン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(*N*-*tert*-ブチルアクリルアミド)、ポリ(*N*-*tert*-オクチルアクリルアミド)などがある。

【0068】本発明においては、水不溶性化合物を溶解するために、上記の高沸点有機物質の他に、水と混和しない低沸点有機溶媒(1気圧で130℃以下に沸点を有する)、又は水混和性有機溶媒を使用してもよい。得られた分散物の安定性を増すために、写真性有用物質を溶液状態にするために用いた水非混和性又は水混和性有機溶媒を蒸留、より好ましくは減圧蒸留又は限外濾過、その他公知の方法により除去してもよい。それらの有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、エチルプロピオン酸エステル、*sec*-ブチルアルコール、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドがその例として挙げられる。有機溶媒の好ましい使用量は分散する水不溶性化合物の重量の0.1~100倍量である。

【0069】f) ラテックス

本発明に用いることができる重合体ラテックスを構成する重合体としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン類等が挙げられる。

【0070】これらの単量体について更に具体例を示すと、アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシアクリレート、2-エトキシアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレ

ート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。クロトン酸エステルとしては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル等が挙げられる。ビニルエステルとしては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等が挙げられる。マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル等が挙げられる。フマル酸ジエステルとしては、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル等が挙げられる。イタコン酸ジエステルとしては、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル等が挙げられる。

【0071】アクリルアミド類としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、2-メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド等が挙げられる。メタクリルアミド類としては、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、*n*-ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、2-メトキシメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド等が挙げられる。ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。スチレン類としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、2-メチルスチレン等が挙げられる。

【0072】これらの単量体により構成される重合体は、単独重合体でも共重合体でもよい。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類、アルリル酸、メタクリル酸の二元又は三元共重合体；スチレン類とブタジエンの共重合体；ポリ塩化ビニリデン類が好ましく用いられる。

【0073】現像によって放出された可動性の色素を受像要素に転写する方式の写真要素においては、次のような形で色素捕獲剤が写真要素中に組み込まれる。

- (1) 色素要素中に色素固定剤(媒染剤)として組み込む。
- (2) D_{min} (白地の濃度)の低下を目的に、感光要素中の中間層または保護層等に含有させる。
- (3) 拡散転写型のカラーインスタント写真要素の処理液(ポッド)中に、色素の後転写防止目的に(特に三級ア

ミンタイプのパリマールラテックスを)含有させる。これらの用途に用いられる色素捕獲剤としては水溶性ポリマール媒染剤、油溶性ポリマール媒染剤及びポリマールラテックス媒染剤が用いられるが、特に上記(2)及び(3)の用途にはポリマールラテックス媒染剤が好ましく用いられる。本発明の化合物(I)は上記ポリマール媒染剤を写真要素の構成層中に組み込む場合又は拡散転写型のカラーインスタント写真要素の処理液(ポッド)中に組み込む場合、該ポリマールラテックス媒染剤(色素捕獲剤)の凝集を防止するのに有効である。

【0074】ここでポリマール媒染剤とは、三級アミノ基を含むポリマール、含窒素複素環部分を有するポリマール、およびこれらの四級カチオン基を含むポリマール等である。更に、イミダゾールまたはその誘導体を基を含むポリマール媒染剤は光堅牢性が高く、好ましく用いられる。

【0075】三級アミノ基を有するビニルモノマー単位を含むポリマールについては、特開昭60-60643号、同60-57836号等に記載されており、三級イミダゾール基を有するビニルモノマー単位を含むポリマールの具体例としては特開昭60-118834号、同60-122941号、特願昭61-87180号、同61-87181号、米国特許第4,282,305号、同第4,115,124号、同第3,148,061号などに記載されている。

【0076】四級イミダゾリウム塩を有するビニルモノマー単位を含むポリマールの具体例としては英国特許第2,056,101号、同第2,093,041号、同第1,594,961号、米国特許第4,124,386号、同第4,115,124号、同第4,273,853号、同第4,450,224号、特開昭48-28225号等に記載されている。その他四級アンモニウム塩を有するビニルモノマー単位を含むポリマールの具体例としては、米国特許第3,709,690号、同第3,

898,088号、同第3,958,995号、特開昭60-57836号、同60-60643号、同60-122940号、同60-122942号および同60-235134号などに記載されている。

【0077】エチレン系不飽和固体単量体のフリーラジカル重合は、化学的開始剤の熱分解又は酸化性化合物における還元剤の作用(レドックス開始剤)又は物理的作用、例えば紫外線または他の高エネルギー輻射、高周波等により形成されるフリーラジカルの単量体分子に付加することによって開始される。

【0078】主な化学開始剤としては、パーサルフェート(アンモニウム及びカリウムパーサルフェート)、過酸化水素、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)等(これらは水溶性である)、アゾイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クロロベンゾイルパーオキシド及び他の化合物(これらは水に不溶性である)がある。普通のレドックス開始剤には過酸化水素-鉄(II)塩、過硫酸カリ-重硫酸カリウム、セリウム塩アルコール等がある。開始剤の例及びその作用は、F. A. Bovey 著「Emulsion Polymerization」Interscience Publishers Inc. New York発行1955年第59〜第93頁に記載されている。

【0079】乳化剤としては、界面活性をもつ化合物が用いられ、好ましくは石けん、スルホネート及びサルフェート、カチオン化合物、両性化合物及び高分子保護コロイドが挙げられる。これらの群の例およびこれらの作用は、Belgische Chemische Industrie 第28巻第16〜第20頁(1963年)に記載されている。

【0080】本発明に用いることができる重合体ラテックスの具体例を以下に記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

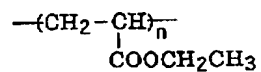
【0081】

【化13】

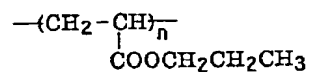
33

34

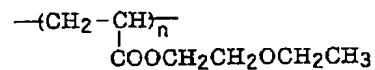
(L-1)

 $T_g = -21^\circ\text{C}$

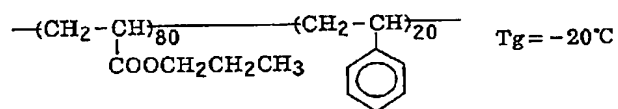
(L-2)

 $T_g = -36^\circ\text{C}$

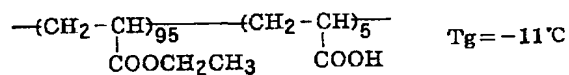
(L-3)

 $T_g = -47^\circ\text{C}$

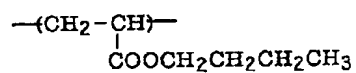
(L-4)

 $T_g = -20^\circ\text{C}$

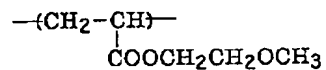
(L-5)

 $T_g = -11^\circ\text{C}$

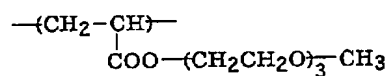
(L-6)

 $T_g = -53^\circ\text{C}$

(L-7)

 $T_g = -45^\circ\text{C}$

(L-8)

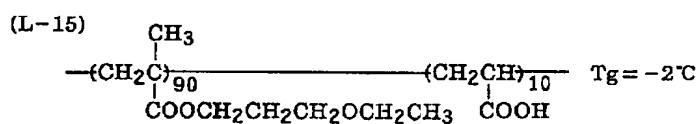
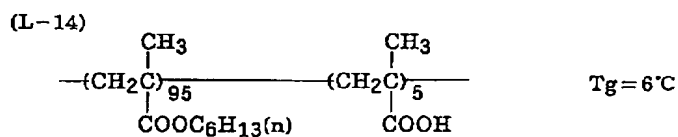
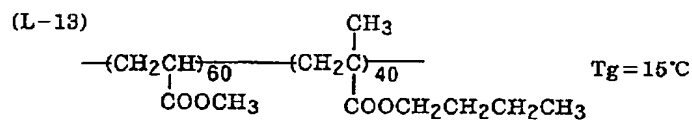
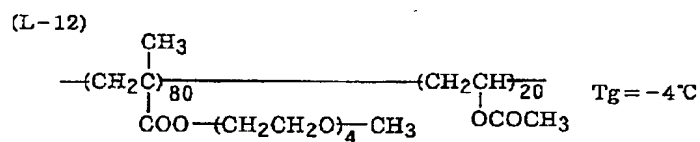
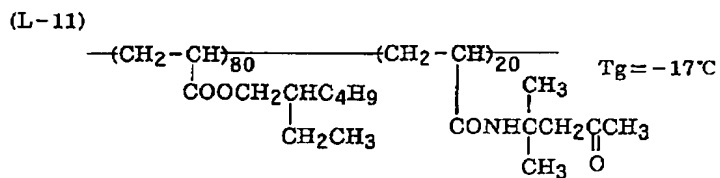
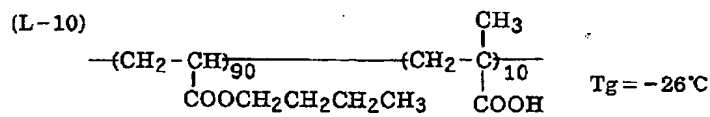
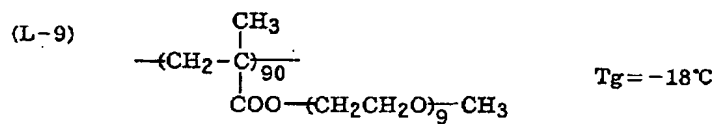
 $T_g = -36^\circ\text{C}$

【0082】

【化14】

35

36

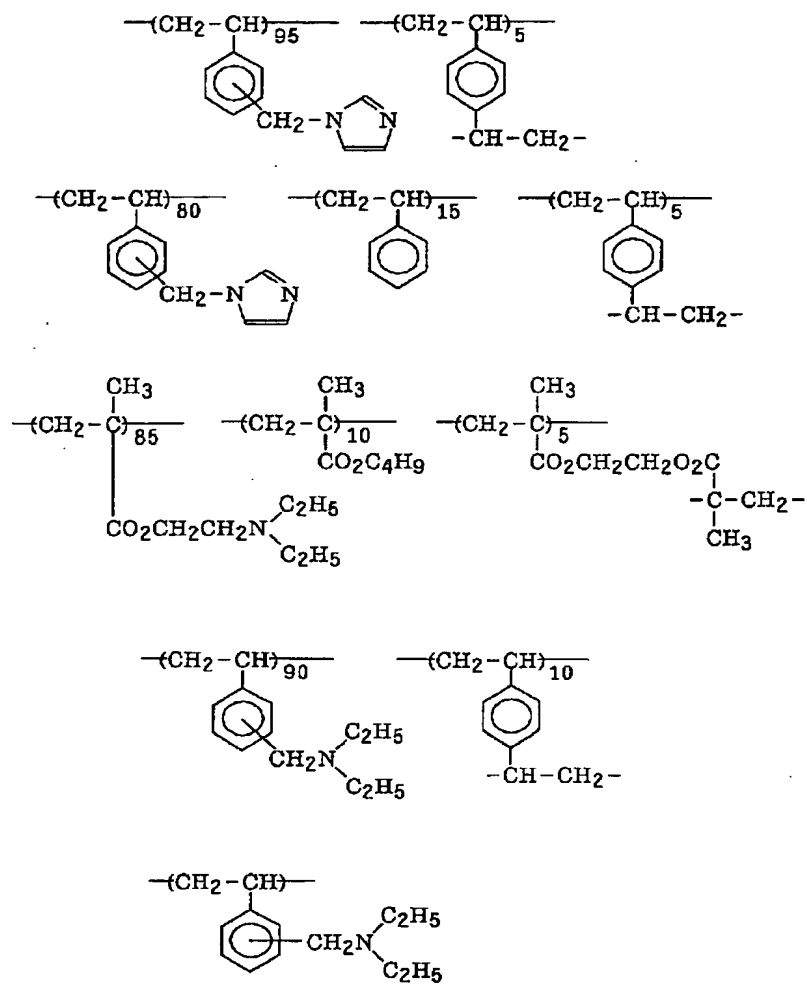


(共重合比率はモル％を表す)

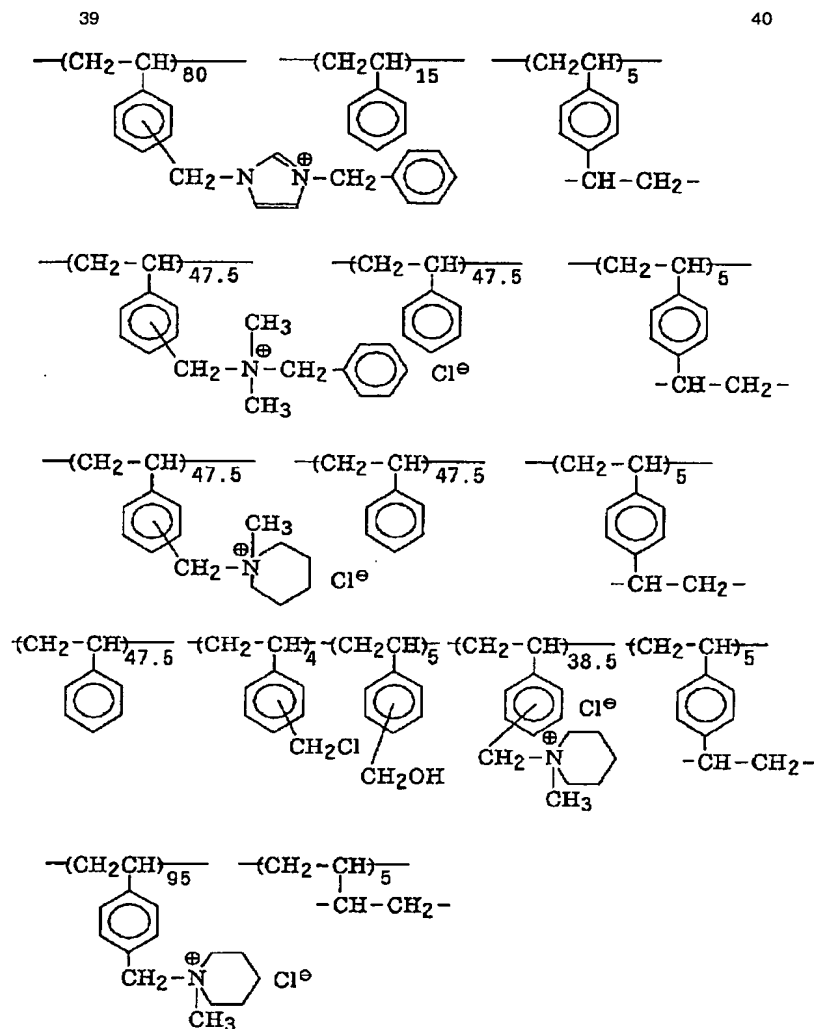
【0083】

【化15】

38



30 【化 1 6】



【0085】g) その他の水不溶性化合物
 本発明に使用し得る他の水不溶性化合物としては、少なくとも一つの電子を酸化型の色素供与性化合物あるいは発色現像主薬の酸化体などに与えることのできるような電子供与体（以下、「ED」という）である。有効なEDとしては、T. H. James 著、ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process) 第4版第11章に記されているような、ケンダール・プリッツ (Kendall-Plitz) の部分構造を有する化合物がある。この群に属する化合物としては、ハイドロキノン類、カテコール類、o-アミノフェノール類、p-アミノフェノール類などがある。本発明で使用するED化合物は、感光材料層に組み込んだ場合に低拡散性であることが望ましい。低拡散性ないしは非拡散性のハイドロキノン類、ピロガロール類などは、混色防止剤、酸化防止剤、褪色防止剤などとして広く使用される。これらの具体的な化合物例としては、2, 5-ジ-n-オクチルハイドロキノン、2, 5-ジ-t-ペンタデシルハイドロキノン、没食子酸n-ドデシルエステル、p-ラウリルアミドピロガロールなどがある。

【0086】本発明に使用し得るEDプレカーサーとし

ては、ポジ型の色素像供与化合物と組み合わせて使用するのに好適な化合物が挙げられる。その例としては、米国特許第4, 263, 393号に記載されているようなサッカリン系の化合物や、米国特許第4, 278, 750号に記載されているような活性メチン系の化合物がある。

【0087】その他の水不溶性化合物で本発明に使用し得る物質は、例えばメルカプトテトラゾール類、メルカプトトリアゾール類、メルカプトピリミジン類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、ベンゾトリアゾール類、イミダゾール類等に代表されるカブリ防止剤や現像抑制剤；p-フェニレンジアミン類、ハイドロキノン類、p-アミノフェノール類等の現像薬；ピラゾリドン類に代表される補助現像薬；ヒドラジン類、ヒドラジド類等の造核剤；ハイボ等のハロゲン化銀溶剤；アミノアルキルチオール類等の漂白促進剤；あるいはアゾ色素、アゾメチン色素等の色素類が挙げられる。又、上記の水不溶性化合物のプレカーサー、或いは、現像の進行と共に上記の水不溶性化合物が放出されるレドックス機能を更に有している水不溶性化合物、例えば前述のカラー拡散転写感光材料用色素材料の

他に、D I R-もしくはD A R-ハイドロキノン類をも良好な水不溶性化合物として挙げることができる。以上述べた水不溶性化合物はタイミング基を介して結合していてもよく、このようなタイミング基としては、特開昭54-145135号明細書に記載の分子内閉環反応によって写真的有用物質を放出するもの、英国特許第2,072,363号、特開昭57-154234号明細書等に記載の分子内電子移動によって写真的有用物質を放出するもの、特開昭57-179842号明細書等に記載の炭酸ガスの脱離を伴って写真的有用物質を放出するもの、あるいは特開昭59-93442号に記載のホルマリンの離脱を伴って写真的有用物質を放出するもの等が挙げられる。

【0088】本発明の化合物を使用しての水不溶性写真用有用物質の分散方法としては、代表的には本発明の化合物(I)の存在下で、高沸点溶媒を使用した水中油滴分散法が挙げられる。具体的には、下記のいずれかの方法で溶液状態に保った水不溶性化合物を、本発明の化合物の存在下に、水または親水性コロイド水溶液と混合することによって、調製することができる。必要があれば分散物粒子のサイズを更に微細にするために、下記のような分散機を用いても良い。

【0089】本発明を実施するために使用する分散機としては、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機などがある。具体的には、コロイドミル、ホモジナイザー、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ボールマン笛を有する乳化装置などがある。本発明で使用するのに好ましい高速攪拌型分散機は、ディゾルバー、ポリトロン、ホモミキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジターなど、分散作用する要部が液中で高速回転(500~15,000rpm、好ましくは2,000~4,000rpm)するタイプの分散機である。本発明で使用する高速攪拌型分散機は、ディゾルバーないしは高速インペラー分散機とも呼ばれ、特開昭55-129136号にも記載されているように、高速で回転する軸に鋸歯状のブレードを交互に上下方向に折り曲げたインペラーを装着して成るも好ましい一例である。

【0090】本発明に従って水不溶性化合物を含む分散物を調製する際には、種々のプロセスに従うことができる。水不溶性化合物を有機溶媒に溶解するときは、後述の高沸点有機物質、水非混和性低沸点有機溶媒または水混和性有機溶媒の中から任意に選択された一種、又は二種以上の任意の複数成分混合物に溶解し、次いで本発明の一般式(I)で表わされる化合物の存在下で、水中又は親水性コロイド水溶液中に分散せしめる。この場合、本発明の重合体は水不溶性化合物を含む溶液又は水、もしくは親水性コロイド水溶液の少なくともいずれか一方に共存せしめる。

【0091】水不溶性化合物を含む油性液と、水性液と

の混合方法としては、攪拌下に水性液中に油性液を加えるいわゆる順混合法でも、その逆の逆混合法でもよいが、とりわけ逆混合法のうち一種である転相法が、より微細な水性分散物を与える点で好ましい。

【0092】本発明においては、水不溶性化合物を水中又は親水性コロイド組成物中のいずれにおいても安定に分散することができるが、親水性コロイド組成物に分散することが好ましい。本発明に用いられる親水性コロイド組成物中の親水性コロイドとしては、通常ハロゲン化銀写真感光材料に使用される結合剤または保護コロイドが用いられる。写真乳剤の結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0093】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分散物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。油性染料をフィルター染料又はアンチハレーション染料として使用するとき、効果のある任意の量を使用できるが、光学濃度が0.05ないし3.5の範囲になるように使用するのが好ましい。添加時期は塗布される前のいかなる工程でも良い。具体的な染料の量は、染料、分散ポリマー、分散方法などによって異なるが一般に $10^{-3} \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 、特に $10^{-3} \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲に好ましい量を見出すことができる。

【0094】水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号、国際公開WO91/17480号などに記載されており常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類(ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)フタレート、ビス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレートなど)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(トリフェニルホスフェート、トリクレジルホス

フェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど)、安息香酸エステル類(2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど)、アミド類(N, N-ジエチルデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族カルボン酸エステル類(ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど)、アニリン誘導体(N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、炭化水素類(パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど)などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。世界特許公開WO93/3420号に記載のように、界面活性剤を増量して微細分散したのち、水洗により過剰の界面活性剤(写真性、物理性、製造適性上好ましくない為)を除去する方法も有効である。しかしこの場合、上記分散液を塗布液中に添加する際、または添加された塗布液を溶解経時される際、上記水不溶性物質(染料等)の凝集、析出等が起こるのを防止するために、本発明の一般式(I)で表される化合物を、分散液中に添加することは極めて有効である。補助溶剤又は界面活性剤は公知の方法で除去することができ、例えば米国特許第2, 322, 027号、同第2, 801, 171号、同第2, 946, 360号、同第3, 396, 027号、同第4, 233, 397号等が挙げられる。

【0095】また、水不溶性写真用有用物質を酸、アルカリ、水混和性有機溶媒あるいはこれらの混合物に溶解させた後、本発明の一般式(I)で表される化合物の存在下で中和したり、水と混合することによって、析出分散させることができる。溶液に本発明の式(I)の化合物を加えて直接塗布液に添加して分散することも可能である。この方法による分散法の代表例としては、英国特許第1, 193, 349号、米国特許第4, 957, 857号、同第4, 933, 270号などに写真用カラーカプラーに適用した場合、特開平3-182743号、欧州特許第0, 549, 489A1号などに写真用染料に適用した場合、特開平4-163453号にその他の水不溶性写真用有用物質に適用した場合について記載さ

れている。

【0096】また水不溶性写真用有用物質が固体の場合には、水及び本発明の式(I)の化合物の存在下で、媒体分散などにより直接微粒子固体分散物とすることができる。代表的な例としてWO88/04794号、特開昭52-92716号、同55-120030号、同55-155350号、同55-155351号、同63-27838号、同63-197943号、同64-40827号、特開平2-173630号、同2-277044号、同2-282244号、同3-13937号、同3-23441号、同3-167546号、同3-192250号、同3-194544号、同3-200248号、同3-204639号、同3-204640号、同3-206441号、同3-206442号、同3-208042号、同3-208043号、同3-208044号、同3-213847号などに記載のような染料の固体分散を挙げることができる。その他カーボンブラックや酸化チタンなどの顔料に適用することも有効である。媒体分散としては、ボールミル、サンドグライNDERミルあるいはコロイドミルなどにより機械的に分散する方法が一般的である。

【0097】また本発明の式(I)の化合物は、水性ポリマーラテックスを乳化重合法で合成する際の乳化剤として使用することもでき、生成したポリマーラテックスをそのまま写真感光材料中に組み込むこともでき、さらに生成したポリマーラテックス中に水不溶性写真用有用物質を充填したのち組み込むこともできる。ポリマーラテックスを用いて分散する方法については、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号、同第2, 541, 230号などに記載されている。

【0098】以上挙げた分散方法において本発明の式(I)の化合物は上述したように分散時に用いてもよいが、必要によっては分散時には他の界面活性剤を使用したのち、例えば安定性の向上の為に分散後に本発明の化合物を添加することもでき、また他の界面活性剤と併用することも可能である。

【0099】本発明の化合物を組み込む層は写真感光材料の少なくとも1層であれば特に限定されず、例えば表面保護層、乳剤層、中間層、下塗層、バック層、その他の補助層あるいはインスタント感材の処理液(層)を挙げることができる。

【0100】また、本発明の式(I)の化合物は、種々の写真要素において好適に用いることができる。本発明で特に好ましいのは、白黒感材、レントゲン感材、グラフィック感材及びカラー写真感光材料、カラーペーパー、カラー及び白黒のインスタント感材、カラー及び白黒の熱現像感光材料であり、ネガ感材でもポジ感材のどちらでもよくその形態がロール状でもシート状のどちらでもよい。

【0101】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0102】実施例 1

色材乳化物の溶解経時及び冷蔵経時実験について述べる。

【0103】シアン色素供与性化合物のゼラチン分散物をそれぞれ表-Bの処方通りに調製した。即ち各油相成分を、約70℃に加熱溶解させ均一な溶液とし、この溶液に約60℃に加温した水相成分を加え攪拌混合した

後、ホモジナイザーで10分間、10,000rpmにて分散した。これに加水し、攪拌して均一な分散物を得た。さらにシアン色素供与性化合物のゼラチン分散物を限外濾過モジュール（旭化成製限外濾過モジュール：AC-3050）を用いて、水による希釈と濃縮を繰り返して表-Bの酢酸エチルの量の17.6分の1になるように酢酸エチルを秤量した。

【0104】

【表5】

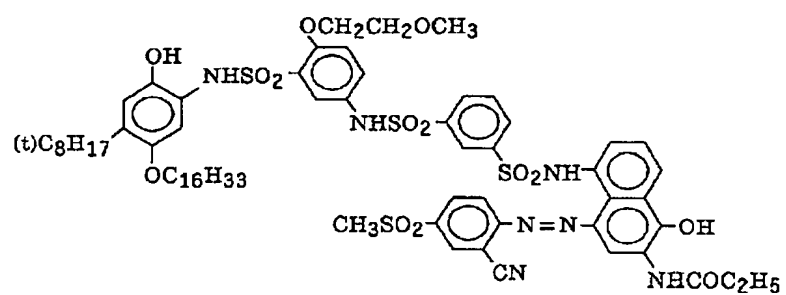
10
表-B

	試料番号	101	102	103	104	105	106	107	108	109
		比較例	本発明	本発明	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明
油	シアン色素供与性化合物①	7.3g	7.3g	7.3g	7.3g	7.3g	7.3g	7.3g	7.3g	7.3g
	シアン色素供与性化合物②	16.0g	16.0g	16.0g	16.0g	13.0g	16.0g	16.0g	16.0g	16.0g
	還元剤①	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g
	カブリ防止剤①	0.2g	0.2g	0.2g	0.2g	0.2g	0.2g	0.2g	0.2g	0.2g
	高沸点溶媒①	4.6g	4.6g	4.6g	4.6g	4.6g	4.6g	4.6g	4.6g	4.6g
	高沸点溶媒②	4.9g	4.9g	4.9g	4.9g	4.9g	4.9g	4.9g	4.9g	4.9g
	高沸点溶媒③	1.8g	1.8g	1.8g	1.8g	1.4g	1.8g	1.8g	1.8g	1.8g
	酢酸エチル	55.2ml	55.2ml	55.2ml	55.2ml	55.2ml	55.2ml	55.2ml	55.2ml	55.2ml
水	石灰処理ゼラチン	10.0g	8.0g	2.0g	2.0g	10.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g
	本化合物		(P-22) 2g	(P-22) 8g			(P-1) 8g	(P-22) 8g	(P-31) 8g	(P-33) 8g
	界面活性剤①	0.8g	0.8g		1.6g	0.8g				
	カルボキシメチルセルロース	0.3g	0.3g			0.3g				
	水	95.9ml	95.9ml	95.9ml	95.9ml	95.9ml	95.9ml	95.9ml	95.9ml	95.9ml
	加水	209.0ml	209.0ml	209.0ml	209.0ml	209.0ml	209.0ml	209.0ml	209.0ml	209.0ml
相	防腐剤①	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g

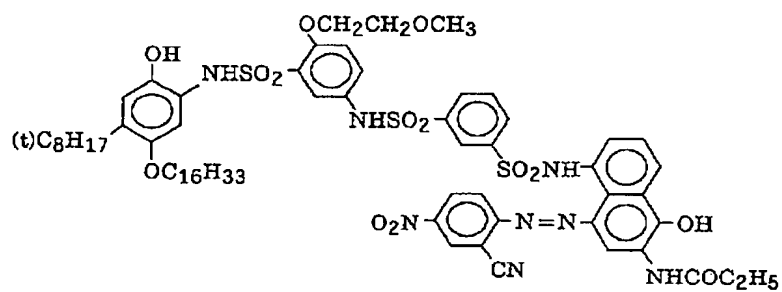
【0105】

【化17】

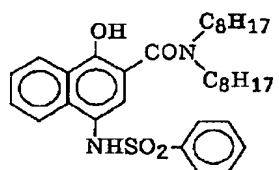
シアソ色素供与性化合物①



シアソ色素供与性化合物②



還元剤①



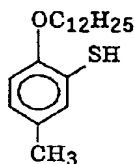
【0106】

【化18】

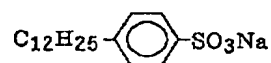
49

50

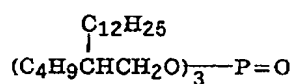
カブリ防止剤①



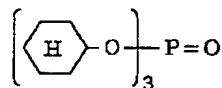
界面活性剤①



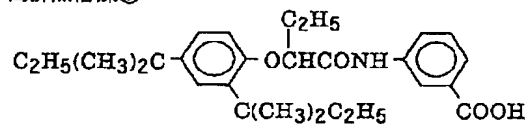
高沸点溶媒①



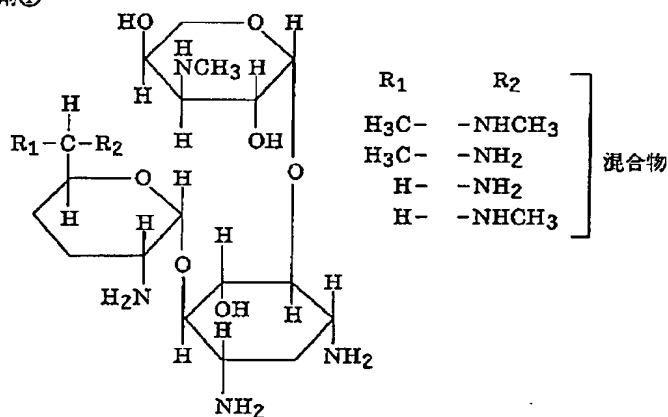
高沸点溶媒②



高沸点溶媒③



防腐剤①



【0107】上記の色材乳化物101～109を下記の如く強制保存したものを、一定流量で10μmのポアサイズを有するフィルターを通してその濾過圧を測定した。

(1) 乳化直後に濾過テスト

(2) 5℃の冷蔵庫にて1週間冷蔵保存した後、溶解して濾過テスト

(3) 5℃の冷蔵庫にて1週間冷蔵保存したものを溶解して、40℃で攪拌しながら24時間溶解経時した後、濾過テスト

これらの結果を表-Cに示す。

【0108】

【表6】

表-C 濾過テスト結果

試料番号 テスト条件	101	102	103	104	105	106	107	108	109
	比較例	本発明	本発明	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明
乳化直後の濾過テスト	×	○	○	×	△	○	○	○	○
冷蔵一週間後の濾過テスト	××	○	○	××	×	○	○	○	○
更に溶解経時24時間後の濾過テスト	××	○	○	××	××	○	○	○	○

但し、○：濾過圧の上昇殆どなし。

△：やや濾過圧の上昇があった。

×：濾過圧の上昇大。

××：濾過圧の上昇が顕著で、濾過不能。

【0109】表-Cの結果から明らかなように、低分子界面活性剤①を用いても濾過性が悪く、更に色材乳化物101と104の結果から、その使用量を増やしても乳化物の冷蔵及び溶解経時安定性は殆ど良好化しないことが判る。更に、分散剤としての効果が知られているカルボキシメチルセルロースを用いても、本実施例の析出しやすい系では、その効果は極めて不充分であることが判る。また、色材乳化物101と105の結果から、溶解性が低く析出しやすいシアン色素供与化合物②の量を減らしても、冷蔵及び溶解経時安定性は殆ど良好化しないことも判る。濾過性の悪化した乳化物を写真要素に用いると、ブツ故障、現像性の低下による濃度低下、画像のザラツキ等が発生し、好ましくない。これに対して、本発明の化合物(I)を用いて乳化分散した乳化物は、冷蔵及び溶解経時しても結晶等の析出が見られず、極めて安

定性に優れている。

【0110】実施例2

オイル乳化物の溶解経時実験について述べる。

【0111】オイルのゼラチン分散物をそれぞれ下記表-Dの処方通りに調製した。即ち各油相成分を約60℃に加温した水相成分に加え攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間、10,000rpmにて分散した。これに加水し、攪拌して均一な乳化分散物を得た。上記乳化分散物201~208を40℃で攪拌しながら24時間溶解経時した後、乾版塗布を行った。乾燥後、塗布面を目視及び顕微鏡観察にてオールドロプレットの粗大化を観察した。その結果を表-Dに示した。

【0112】

【表7】

表-D

試料番号	201	202	203	204	205	206	207	208
	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明
油相								
高沸点溶媒 ④*	20g	20g	20g	20g	20g	20g	20g	20g
水								
石灰処理ゼラチン	10g	8g	10g	10g	8g	8g	8g	8g
本発明の化合物	—	(P-1) 2g	(P-3) 2g	(P-16) 2g	(P-21) 2g	(P-22) 2g	(P-31) 2g	(P-33) 2g
界面活性剤 ①	0.10g	—	0.05g	0.05g	—	—	—	—
NaOH(1N)	0.7ml	0.7ml	0.7ml	0.7ml	0.7ml	0.7ml	0.7ml	0.7ml
水	31ml	31ml	31ml	31ml	31ml	31ml	31ml	31ml
加水	60ml	60ml	60ml	60ml	60ml	60ml	60ml	60ml
防 腐 剤 ①	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g
結果(溶解経時後のオールドロプレットの粗大化)*	××	○	○	○	○	○	○	○

但し、高沸点溶媒④*：レオフォス95(味の素(株)製)

結果* ○：粗大化無し。

△：やや粗大化有り。

×：粗大化有り。

××：粗大化が著しい。

【0113】この結果から明らかなように、本発明の化合物(I)を用いて乳化分散した乳化物は溶解経時安定

性に優れていることが判る。上記乳化物は、通常熱現像感光材料中でイメージワイズに放出された色素を受容し固定する色素固定材料に脆性改良目的で用いられるが、オイルドロップレットの粗大化した乳化物を用いた色素固定材料はその表面に油滴が現れ、表面の光沢性が失われ、べとついてしまう。

【0114】実施例3

感光要素として下記表-Eの構成のものを作製し、感光要素301とした。

【0115】

【表8】

表-E (感光要素301の構成)

層 No.	層 名	添加物	塗布量 (mg/m ²)
第 6 層	保 護 層	ゼラチン	900
		シリカ(サイズ4 μ m)	40
		水酸化亜鉛	600
		界面活性剤②	130
第 5 層	青感光乳剤層	青感光性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 380
		イエロー色素供与性化合物(1)	400
		ゼラチン	600
		電子供与体①	303
		高沸点溶媒②	200
		電子伝達剤プレカーサー①	15
		水酸化亜鉛	330
		カブリ防止剤②	0.6
第 4 層	中 間 層	ゼラチン	700
		電子供与体②	130
		高沸点溶媒②	48
		界面活性剤③	61
		電子伝達剤①	27
		電子伝達剤②	36
		硬膜剤①	37
第 3 層	緑感光乳剤層	緑感光性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 220
		マゼンタ色素供与性化合物(2)	365
		ゼラチン	310
		電子供与体①	158
		高沸点溶媒②	183
		電子伝達剤①	27
		電子伝達剤 プレカーサー①	15
		カブリ防止剤③	0.3

【0116】

【表9】

表-E (続き)

層 No.	層 名	添加物	塗布量 (mg/m ²)
第 2 層	中 間 層	ゼラチン	790
		水酸化亜鉛	300
		電子供与体①	130
		高沸点溶媒②	73
		界面活性剤③	100
		活性炭	25
第 1 層	赤感乳剤層	赤感光性ハロゲン化銀乳剤	銀換算 230
		シアン色素供与性化合物(3)	343
		ゼラチン	330
		電子供与体①	163
		高沸点溶媒②	172
		電子伝達剤①	28
		電子伝達剤プレカーサー①	17
		カブリ防止剤④	0.7
支持体 ポリエチレンテレフタレート 96μm (バック層にカーボンブラック塗布)			

20

【0117】

【化19】

30

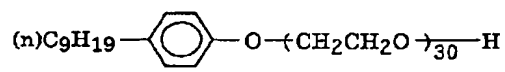
40

50

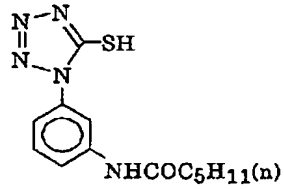
界面活性剤②

【0118】

【化20】

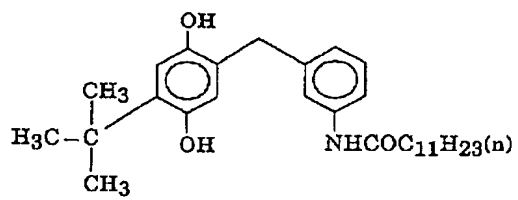


カブリ防止剤②



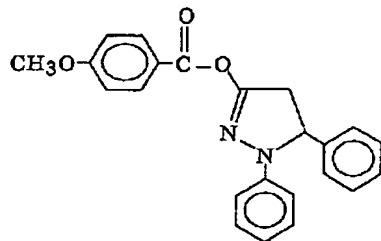
10

電子供与体①



20

電子伝達剤プレカーサー①

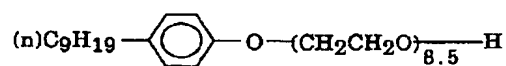


30

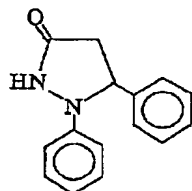
40

50

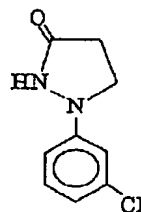
界面活性剤③



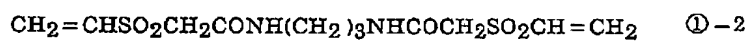
電子伝達剤①



電子伝達剤②

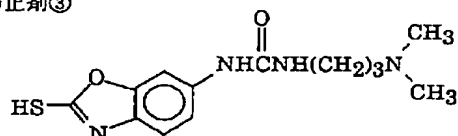


硬膜剤①

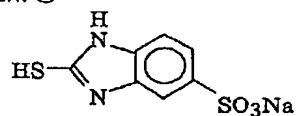


①-1と①-2の3対1混合物

カブリ防止剤③



カブリ防止剤④



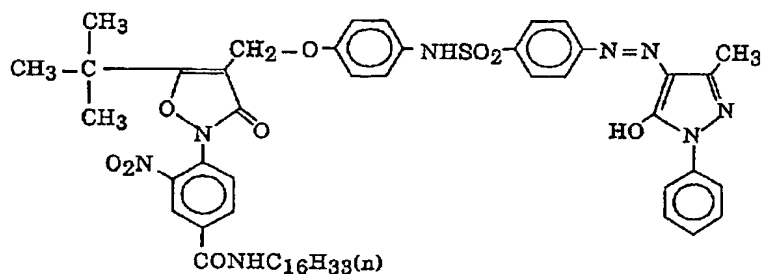
【0119】

【化21】

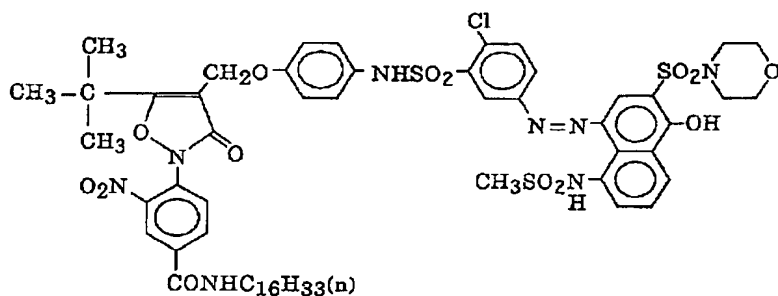
61

62

イエロー色素供与性化合物(1)



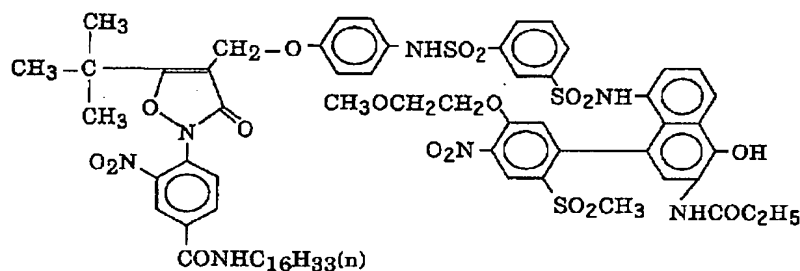
マゼンタ色素供与性化合物(2)



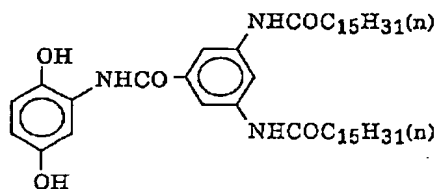
【0120】

【化22】

シアン色素供与性化合物(3)



電子供与体②



【0121】色素固定要素として下記表-Gの構成及び下記表-Hに物性値の支持体上に下記表-Fで示した層構成で塗布したものを作製した。第2層中の蛍光増白剤(1)は、同層中の高沸点有機溶媒(1)、酢酸エチル及びドデシルスルホン酸ナトリウムを用いた、オイルブ

ロテクト法により、同層に導入したものである。このものを色素固定要素R300とした。

【0122】

【表10】

表-F 表層の構成

ナンバー	添 加 物	塗布量(mg/m ²)
第 4 層	水溶性ポリマー(1)	0.25
	水溶性ポリマー(2)	0.07
	ピコリン酸グアニジン	0.45
	界面活性剤(1)	0.01
	界面活性剤(2)	0.10
	界面活性剤(3)	0.03
第 3 層	ゼラチン	0.25
	水溶性ポリマー(1)	0.03
	界面活性剤(2)	0.03
	硬膜剤(1)	0.16
第 2 層	ゼラチン	1.40
	水溶性ポリマー(1)	0.20
	水溶性ポリマー(3)	0.60
	媒染剤(1)	2.40
	ピコリン酸グアニジン	2.20
	蛍光増白剤(1)	0.055
	ステイン防止剤(1)	0.060
	高沸点有機溶媒(1)	1.40
	界面活性剤(4)	0.025
第 1 層	ゼラチン	0.25
	水溶性ポリマー(1)	0.02
	界面活性剤(1)	0.005
	界面活性剤(2)	0.005
	硬膜剤(1)	0.16

【0123】

【表11】

表-G 支持体(1)の構成

層 名 称	組 成 物	膜厚(μm)
表面下塗り層	ゼラチン	0.1
表面PE層 (グロッシー)	低密度ポリエチレン (密度0.923) ; 89.2部 表面処理した酸化チタン ; 10.0部 群 青 ; 0.8部	20.0
パルプ層	上質紙(LBKP/NBKP=1:1, 密度1.080)	73.0
裏面PE層(マット)	高密度ポリエチレン(密度0.960)	18.0
表面下塗り層	ゼラチン	0.05
	コロイダルシリカ	0.05
Total		111.2

【0124】

【表12】

表-H 支持体(1)の物性値

項 目	単 位	物性値	測定方法
剛度(タテ/ヨコ)	g	4.40/3.15	テーパー剛度計
白色度		L* 94.20 a* +0.12 b* -2.75	CIE L* a* b*

【0125】水溶性ポリマー(1) スミカゲル L5-H

〔住友化学(株)製〕

水溶性ポリマー(2) カッパー-カラギナン〔タイトー(株)製〕

水溶性ポリマー(3) デキストラン(分子量30万)

蛍光増白剤(1) 2,5-ビス(5-t-ベンゾオキサゾル

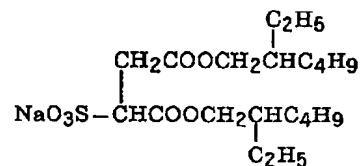
(2))チオフエン

高沸点有機溶媒(1) エンピラ40〔味の素(株)製〕

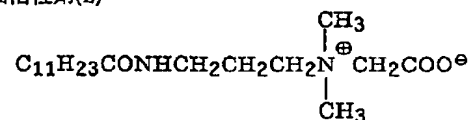
【0126】

【化23】

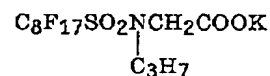
界面活性剤(1)



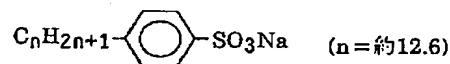
界面活性剤(2)



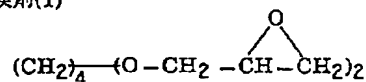
界面活性剤(3)



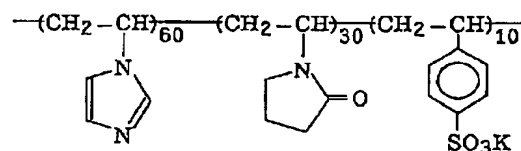
界面活性剤(4)



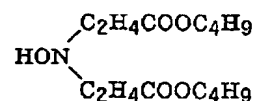
硬膜剤(1)



媒染剤(1)



ステイン防止剤(1)



【0127】色素固定材料R300において、第二層(媒染層)にカール改良のためスチレン-ブタジエン系ラテックス(日本ゼオン(株)製、Npol LX438C; Tg-1℃)を1.4g/m²用いる以外色素固定材料R300と同様にして色素固定材料R310を作製した。更に、上記固定色素材料R310において、上記ラテックスを塗布液に添加する前に、本発明の化合物(P-3)を上記ラテックスの固形分に対して10重量%相

当分を水に溶解して10重量%水溶液とし、上記ラテックス中に添加し30分間攪拌後塗布液に添加して塗布液を調製し、色素固定材料R310と同様にして色素固定材料R320を作製した。

【0128】以上の感光材料及び色素固定材料を特開平2-84634号記載の画像記録装置を用いて処理した。即ち、原画（連続的に濃度に変化しているイエロー、マゼンタ、シアン及びグレーのウェッジが記録されているテストチャート）をスリットを通して走査露光し、この感光材料を40℃に保温した水中に5秒間浸漬した後、ローラーで絞り、その後直ちに本色素固定材料と膜面が接するように重ね合わせ、吸水した膜面が83℃になるように調製したヒートローラーを用い、15秒間加熱した。次に、色素固定材料を剥離すると、色素固定材料上に原画に対応したカラー画像が得られた。

【0129】現像転写済の色素固定材料を低湿条件（2

5℃20%RH)下で2時間保存し、その色素固定材料のカールの程度を比較測定した。色素固定材料R300は光沢性のある鮮明なカラー画像が得られたが、低湿条件下で筒状に激しくカールしてしまった。また色素固定材料R310は低湿条件下でのカールは大きく改良されていたが、画像に光沢がなく、ラテックスの凝集が原因と思われる白ポツが見られた。それに対して、本発明の化合物(I)で予め安定化された該ラテックスを用いた色素固定材料R320は、低湿条件下での保存でもカールはほとんどなく、画像も光沢性のある鮮明なものであった。更に処理済の該色素固定材料R300、R310及びR320を太陽光試験機にて4週間曝光して耐光性試験を行い、初期濃度1.0の濃度変化を測定し、色素残存率を求めた。上記結果を表-Iにまとめた。

【 0 1 3 0 】

【表 13】

表-I

色素固定材料	カール	光沢性	画 像	色像残存率(%)		
				シアン	マゼンタ	イエロー
R300	筒 状	光 沢	均 一	88	82	95
R310	13	非光沢	白ボツ	87	81	95
R320	8	光 沢	均 一	90	84	96

カールの評価: サンプルサイズ: $10 \times 10 \text{ cm}^2$

平らな台に置いたサンプルの四隅(台から)の高さ(mm)の平均値

【0131】比較例R300系はカールし易いため、通常ガラス転移点の低い（低T_g）ラテックスを含有させてカールを防止するが、ラテックスの中には光堅牢性を悪化するものが多いのに対し、本発明の化合物を用いても、光堅牢性の悪化はみられない。かかる系にラテックスを添加すると大部分のラテックスは比較例R310のように凝集するため、低T_gで光堅牢性を悪化せず、且つかかる系で凝集も起こらないラテックスの合成は極めて困難であった。しかしながら、本発明の化合物で安定化したラテックスを用いた本発明の色素固定材料R320は、光堅牢性を悪化しないラテックスを用いても凝集も起こらないので、光沢性もよく、カール特性が改良されていることが判る。

【0132】 实施例 4

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料401を作製した。

(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記の
ように分類されている；

E x C : シアンカプラー UV : 紫外線吸収剤

E x M : マゼンタカプラー H B S : 高沸点有機
溶剤

E x Y : イエローカプラー H : ゼラチン硬化剤

E x S : 増感色素

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0 1 3 3】 (感光材料 4 0 1)

第1層（ハレーション防止層）

黑色コロイド銀	銀	0.18
---------	---	------

ゼラチン	1.60
------	------

E x M- 1	0. 12
----------	-------

$$E \times F - 1 \quad 2.0 \times 10^{-3}$$

H B S - 1 0.15

H B S - 2 0.02

【0 1 3 4】第2層（中間層）

沃臭化銀乳劑M	銀	0.065
---------	---	-------

E x C - 2 0. 04

ポリエチルアクリレートラテックス 0.20

ゼラチン	1.04
------	------

【0 1 3 5】第3層（低感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳劑 A	銀	0.25
----------	---	------

沃臭化銀乳劑 B	銀	0.25
----------	---	------

ExS-1	6.9×10^{-5}
ExS-2	1.8×10^{-5}
ExS-3	3.1×10^{-4}
ExC-1	0.17
ExC-3	0.030
ExC-4	0.10
ExC-5	0.020
ExC-6	0.010
Cpd-2	0.025
HBS-1	0.10
ゼラチン	0.87

【0136】第4層(中感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤C	銀 0.70
ExS-1	3.5×10^{-4}
ExS-2	1.6×10^{-5}
ExS-3	5.1×10^{-4}
ExC-1	0.13
ExC-2	0.060
ExC-3	0.0070
ExC-4	0.090
ExC-5	0.015
ExC-6	0.0070
Cpd-2	0.023
HBS-1	0.10
ゼラチン	0.75

【0137】第5層(高感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤D	銀 1.40
ExS-1	2.4×10^{-4}
ExS-2	1.0×10^{-4}
ExS-3	3.4×10^{-4}
ExC-1	0.10
ExC-3	0.045
ExC-6	0.020
ExC-7	0.010
Cpd-2	0.050
HBS-1	0.22
HBS-2	0.050
ゼラチン	1.10

【0138】第6層(中間層)

Cpd-1	0.090
HBS-1	0.050
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.10

【0139】第7層(低感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤E	銀 0.15
沃臭化銀乳剤F	銀 0.10
沃臭化銀乳剤G	銀 0.10
ExS-4	3.0×10^{-5}
ExS-5	2.1×10^{-4}
ExS-6	8.0×10^{-4}

ExM-2	0.33
ExM-3	0.086
ExY-1	0.015
HBS-1	0.30
HBS-3	0.010
ゼラチン	0.73

【0140】第8層(中感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤H	銀 0.80
ExS-4	3.2×10^{-5}
ExS-5	2.2×10^{-4}
ExS-6	8.4×10^{-4}
ExC-8	0.010
ExM-2	0.10
ExM-3	0.025
ExY-1	0.018
ExY-4	0.010
ExY-5	0.040
HBS-1	0.13
HBS-3	4.0×10^{-3}
ゼラチン	0.80

【0141】第9層(高感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤I	銀 1.25
ExS-4	3.7×10^{-5}
ExS-5	8.1×10^{-5}
ExS-6	3.2×10^{-4}
ExC-1	0.010
ExM-1	0.020
ExM-4	0.025
ExM-5	0.040
Cpd-3	0.040
HBS-1	0.25
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.33

【0142】第10層(イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	銀 0.030
Cpd-1	0.16
HBS-1	0.60
ゼラチン	0.60

【0143】第11層(低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤J	銀 0.09
沃臭化銀乳剤K	銀 0.09
ExS-7	8.6×10^{-4}
ExC-8	7.0×10^{-3}
ExY-1	0.050
ExY-2	0.22
ExY-3	0.50
ExY-4	0.020
Cpd-2	0.10
Cpd-3	4.0×10^{-3}
HBS-1	0.28

71

ゼラチン	1.20
【0144】第12層（高感度青感乳剤層）	
沃臭化銀乳剤L	銀 1.00
ExS-7	4.0×10^{-4}
ExY-2	0.10
ExY-3	0.10
ExY-4	0.010
Cpd-2	0.10
Cpd-3	1.0×10^{-3}
HBS-1	0.070
ゼラチン	0.70
【0145】第13層（第1保護層）	
UV-1	0.19
UV-2	0.075
UV-3	0.065
HBS-1	5.0×10^{-2}
HBS-4	5.0×10^{-2}

72

ゼラチン	1.8
【0146】第14層（第2保護層）	
沃臭化銀乳剤M	銀 0.10
H-1	0.40
B-1（直径 1.7 μ m）	5.0×10^{-2}
B-2（直径 1.7 μ m）	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.70更に、各層
に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・抗菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。	
【0147】	
【表14】	

表-J

	平均AgI 含量(%)	粒子間AgI含量に 係る変動係数(%)	平均粒径 球相当径(μ m)	粒径に係る 変動係数(%)	投影面径 円相当径(μ m)	直径/ 厚み比
乳剤 A	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
B	3.5	15	0.57	20	0.78	4.0
C	8.9	25	0.66	25	0.87	5.8
D	8.9	18	0.84	26	1.03	3.7
E	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
F	3.5	15	0.57	20	0.78	4.0
G	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
H	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
I	8.9	18	0.84	26	1.03	3.7
J	1.7	10	0.46	15	0.50	4.2
K	8.8	18	0.64	23	0.85	5.2
L	14.0	25	1.28	26	1.46	3.5
M	1.0	—	0.07	15	—	1

【0148】表-Jにおいて、

(1) 乳剤J～Lは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤A～Iは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例

に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

(5) 乳剤Lは特開昭60-143331号に記載されている内部高ヨードコアを含有する二重構造粒子である。

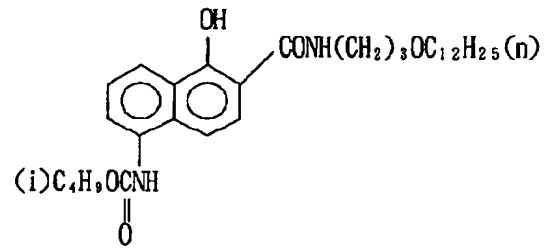
【0149】

【化24】

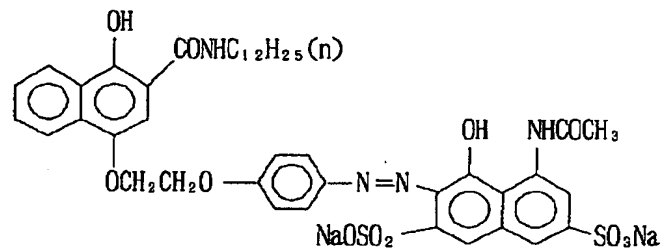
73

74

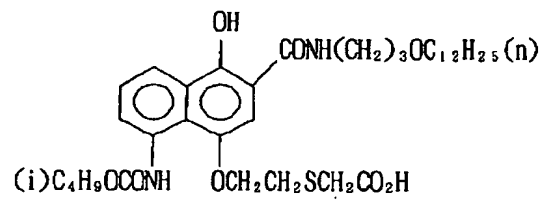
E x C - 1



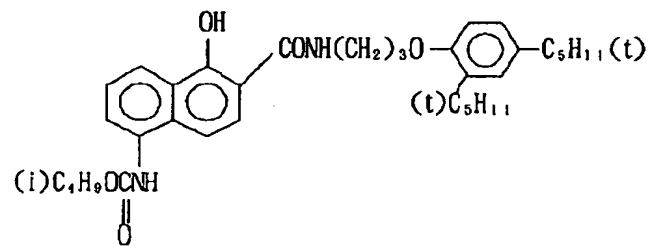
E x C - 2



E x C - 3



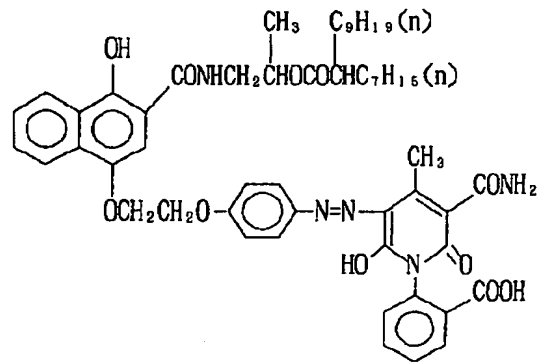
E x C - 4



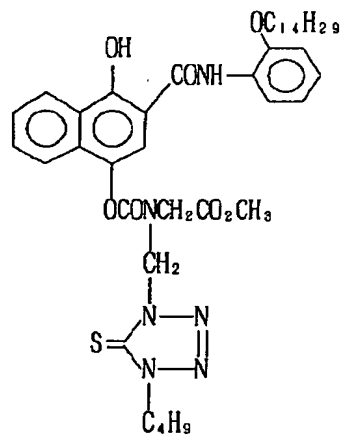
【0150】

【化25】

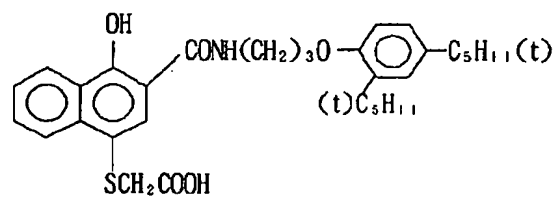
E x C - 5



Ex C-6



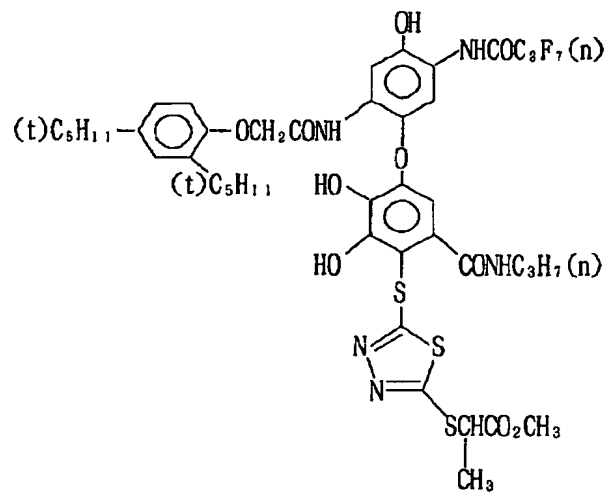
EXC-7



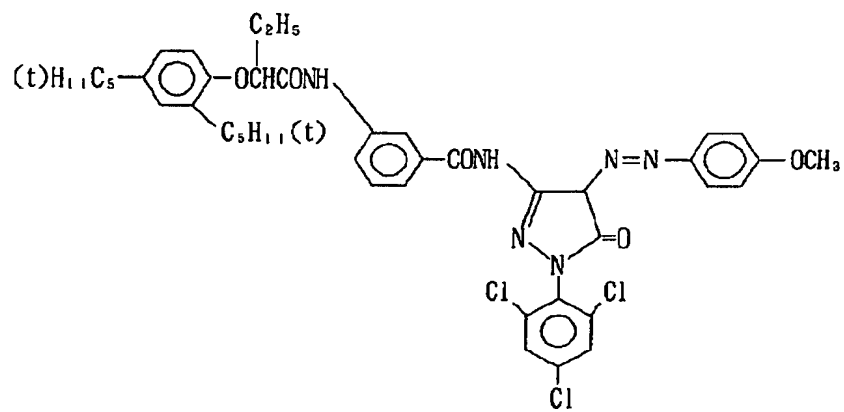
【 0 1 5 1 】

【化2 6】

E x C - 8



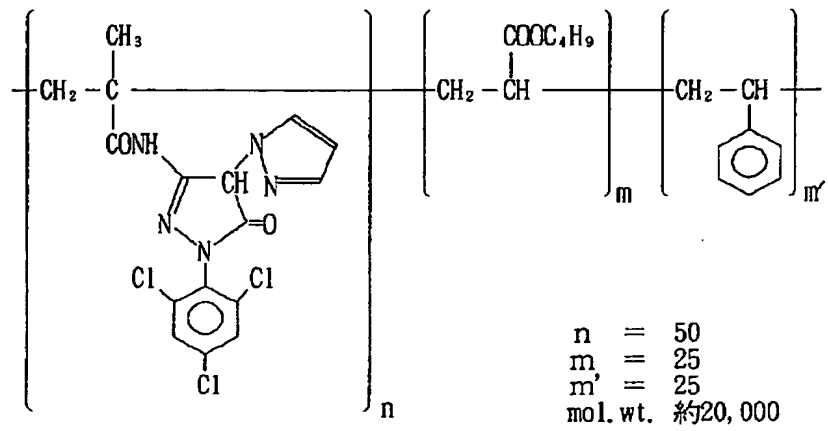
E x M - 1



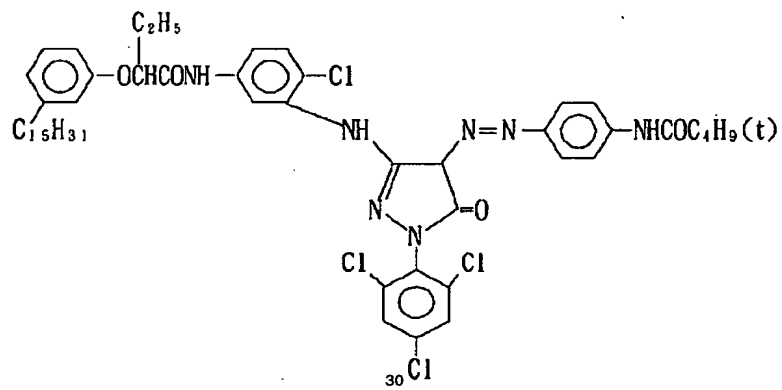
【 0 1 5 2 】

【 1 2 7 】

ExM-2



ExM-3



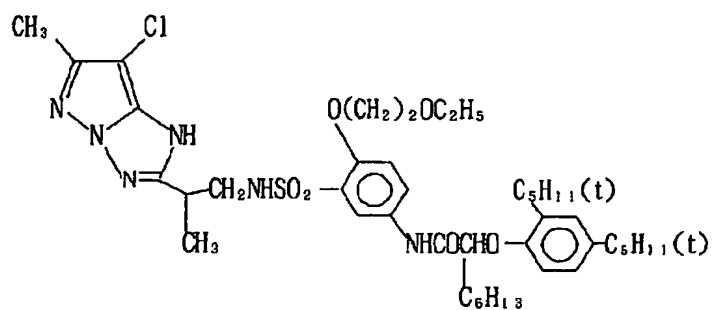
【0153】

【化28】

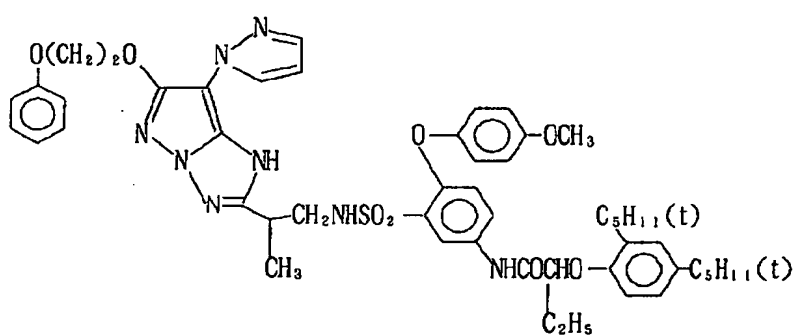
81

82

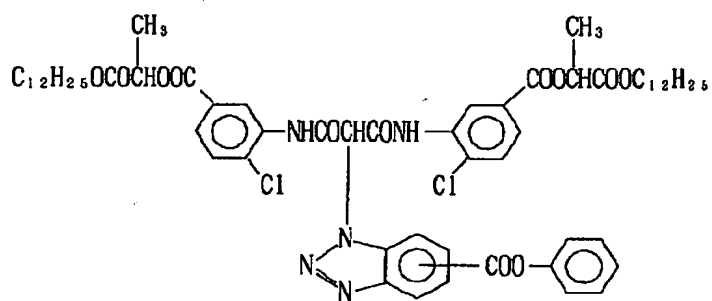
ExM-4



ExM-5



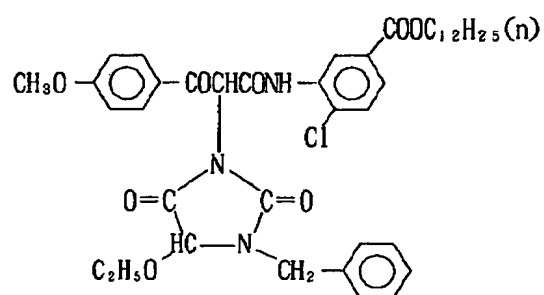
ExY-1



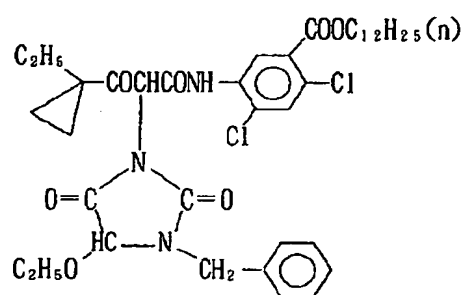
【0154】

【化29】

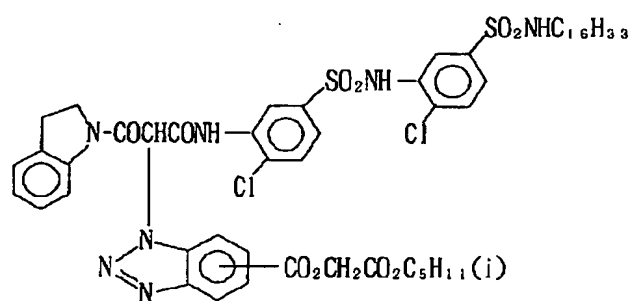
Ex Y-2



Ex Y-3



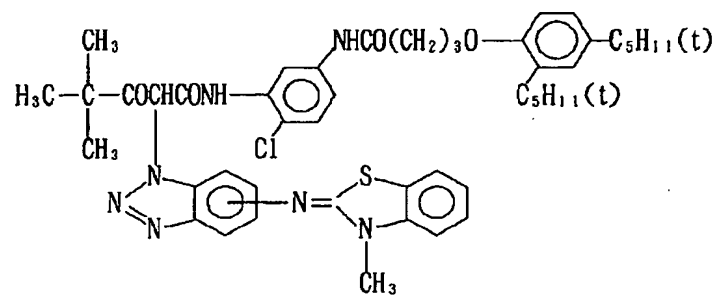
Ex Y-4



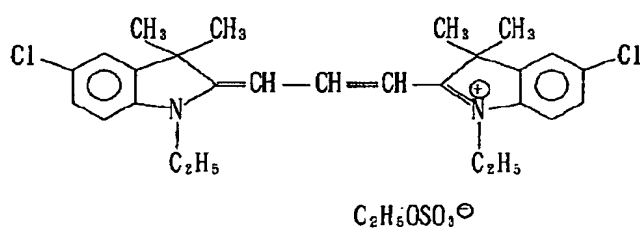
【0155】

【化30】

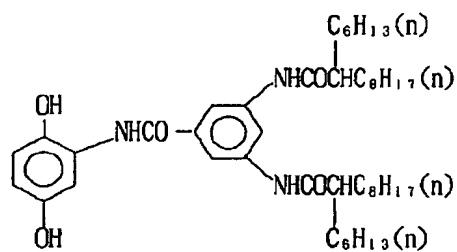
Ex Y - 5



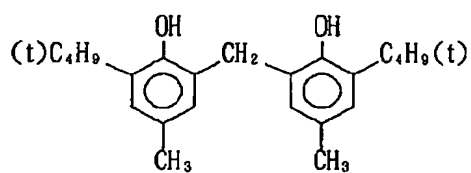
Ex F - 1



Cp d - 1



Cp d - 2



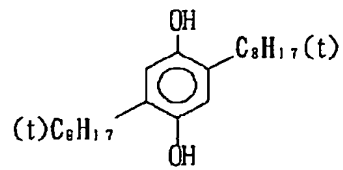
【0156】

【化31】

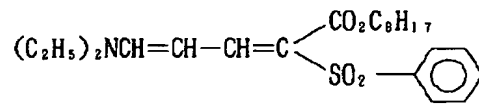
87

88

Cpd-3

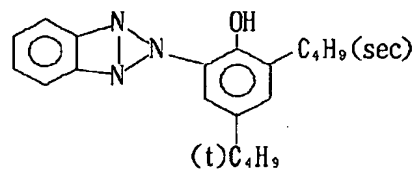
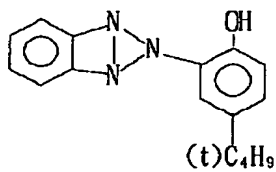


UV-1



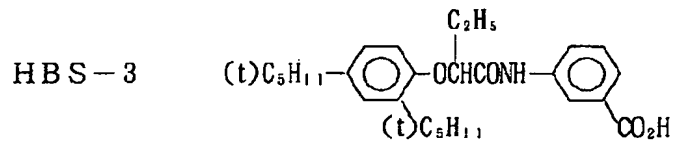
UV-2

UV-3



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート



HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

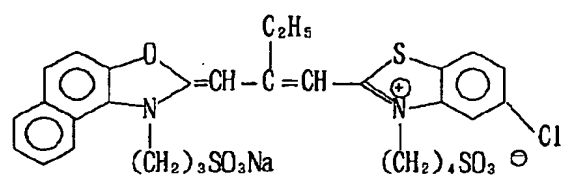
【0157】

【化32】

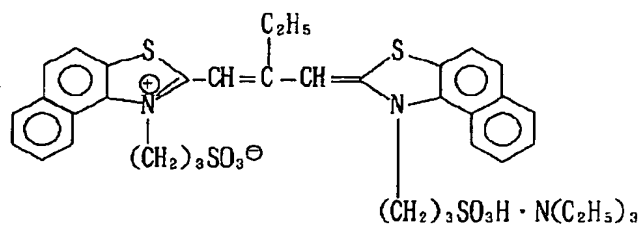
89

90

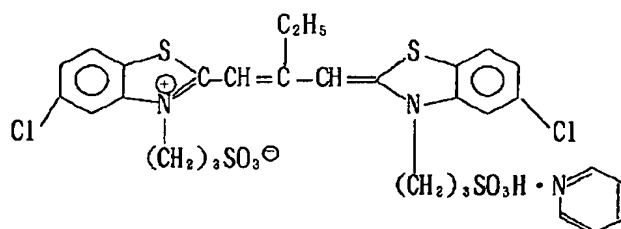
E x S - 1



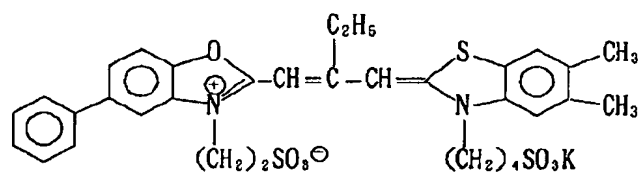
E x S - 2



E x S - 3



E x S - 4



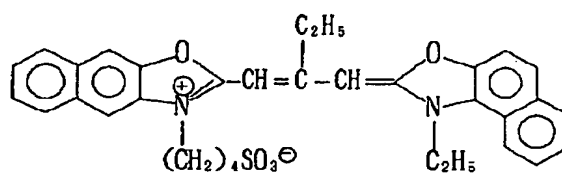
【 0 1 5 8 】

【 化 3 3 】

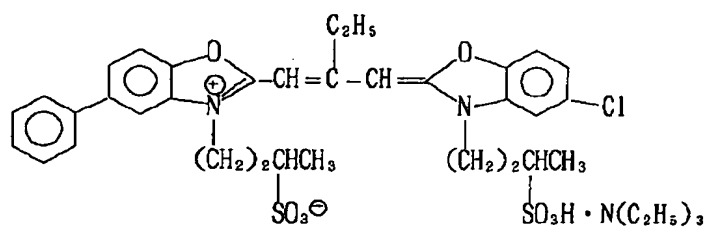
91

92

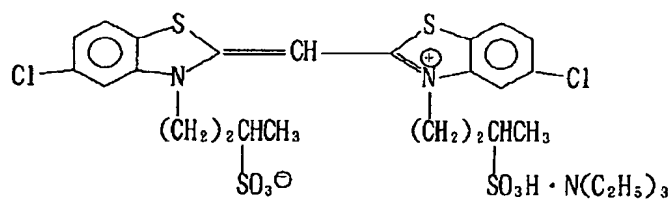
Ex S - 5



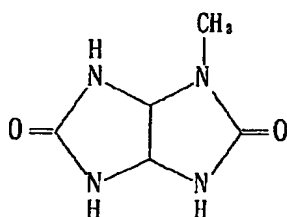
Ex S - 6



Ex S - 7



S - 1



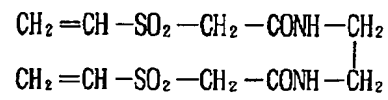
【0159】

【化34】

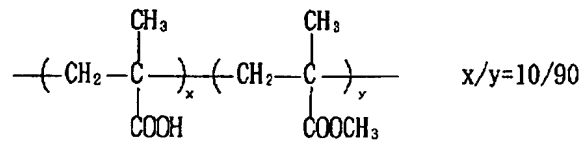
93

94

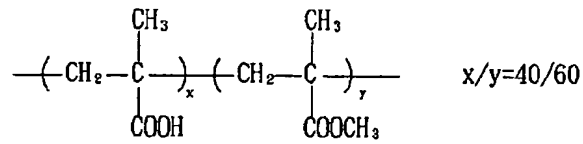
H-1



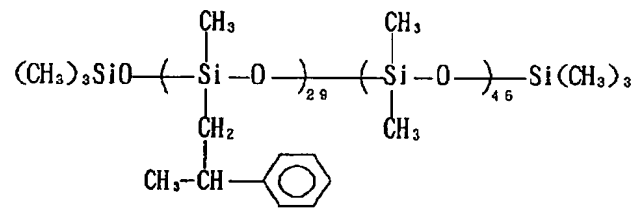
B-1



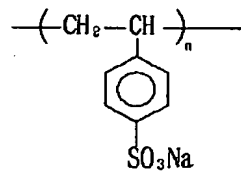
B-2



B-3



B-4

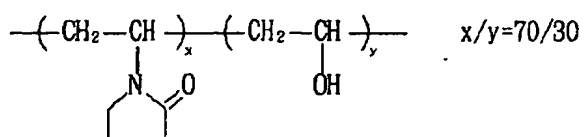


【0160】

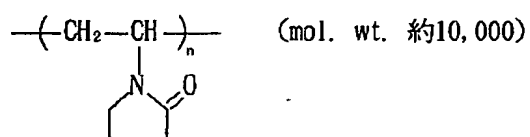
【化35】

96

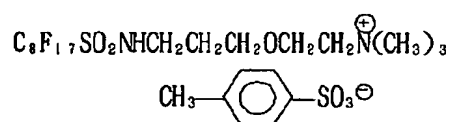
W- 1



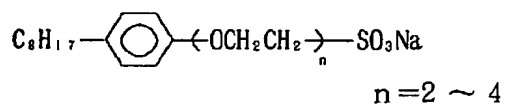
W-1



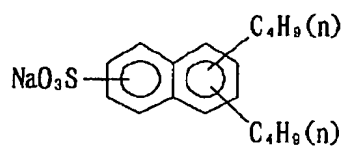
W-1



W-3



W-3

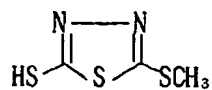


【化 3 6】

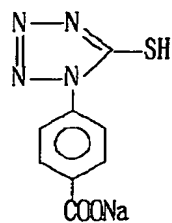
97

98

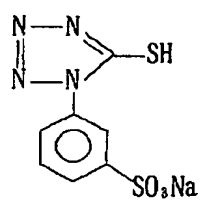
F-1



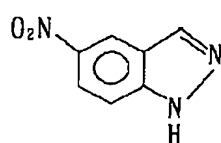
F-2



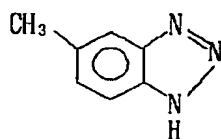
F-3



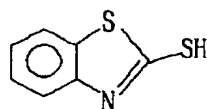
F-4



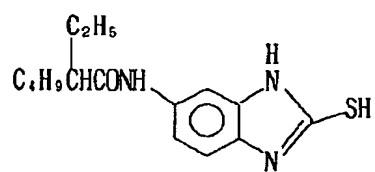
F-5



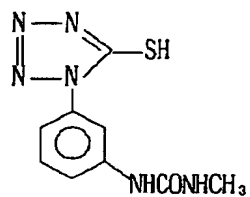
F-6



F-7



F-8

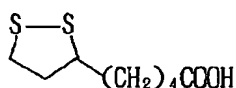


【0162】

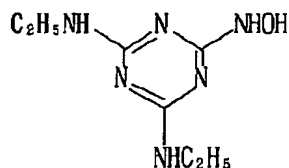
【化37】

99

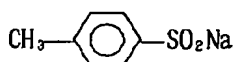
F-9



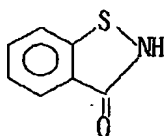
F-11



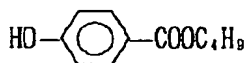
F-13



F-15

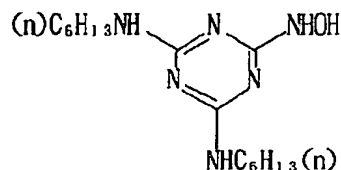


F-17

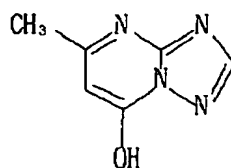


100

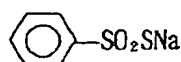
F-10



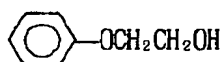
F-12



F-14



F-16



【0163】該感光材料401において、第10層（イエローフィルター層）を下記の如く変更することにより、感光材料402、403、404及び405を作製した。

【0164】感光材料402：イエロー色素①1gにHBS-1の1mlと酢酸エチル10mlを加えて溶解してA液とする。本発明の化合物（P-2）の5%水溶液30gを攪拌しながらA液を添加し、ホモジナイザーにて10,000回転で乳化分散して色素乳化物Cを調製した。該色素乳化物C10gに酸処理ゼラチン5%水溶液10g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液0.3mlを加えて塗布液とし、乾膜1.4μmとなるように塗布した。

【0165】感光材料403：イエロー色素②1gを本

発明の化合物（P-2）の5%水溶液25ml中に添加しロールミルに分散して色素分散物Dを調製した。該色素分散物10gに酸処理ゼラチン5%水溶液10g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液0.3mlを加えて塗布液とし、乾膜1.4μmとなるように塗布した。

【0166】感光材料404：上記感光材料402において、本発明の化合物（P-2）の5%水溶液の代わりに、重合度300、鹼化度88%のポリビニルアルコール（PVA）の5%水溶液を用いる以外感光材料402と同様にして感光材料404を作製した。

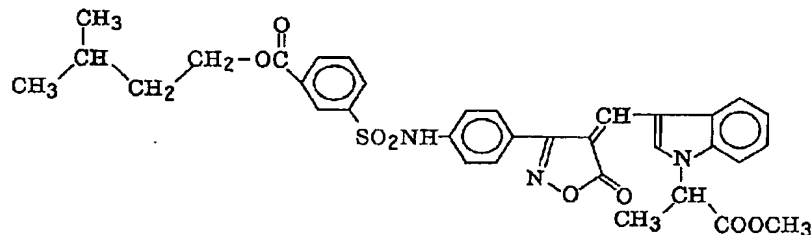
【0167】感光材料405：上記感光材料403において、本発明の化合物（P-2）の5%水溶液の代わりに、実施例3で用いた界面活性剤（3）の1%重量%

水溶液を用いる以外感光材料 403 と同様にして感光材料 405 を作製した。

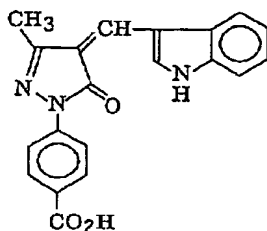
【0168】

【化38】

イエロー色素①



イエロー色素②



【0169】このようにして作製した感光材料 401 ~ 405 を 50℃ 70% RH の環境下で 1 週間保存した後フレッシュ感光材料とともに、カラーネガ現像 (CN-16) の標準現像を行った。各感光材料の被り濃度 (特に緑感層と青感層) を測定した。更に上記処理後の感光材料 401 ~ 405 を用いて富士フイルム (株) 製のカラー印画紙に露光、現像処理を行った。その結果、感光材料 402 及び 403 は、感光材料 401 に比べて保存による被りの増加は、それぞれ 0.05 及び 0.04 小さかった。また、感光材料 404 及び 405 は、色素の析出と思われる析出物が膜中に存在していた。更に、感光材料 404 及び 405 のカラーネガを用いてプリントしたカラー印画紙上の画像は、ネガの析出物に対応した白抜け状の斑点ムラが発生していた。本発明に従う感光材料 402 及び 403 を用いたプリントにはそのようなムラは発生していなかった。従って、本発明の化合物は、分散剤としての機能が優れ、粒子の微細化、凝集防止、析出防止効果が現れていることが判る。

【0170】実施例 5

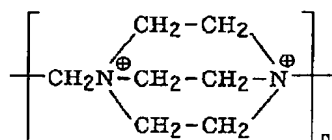
〔染料固体分散物の調製〕黒色染料①のウェットケーキ (染料含量の正味量として 8.35 g) を本発明の化合物 (P-2) の 5 重量%水溶液 33.4 g 中に加え、さ

らに水を加えて全重量を 83.5 g とした。脱アルカリガラスビーズ (1mm 径) を 218 g 入れ、内容物をサンドグライNDERミル TSG 型 (アイメックス K. K 製) を用いて 4.5 時間分散した。内容物を取り出してビーズをろ過し、分散物 (51) を取り出した。本発明の分散助剤を表-K に示すように変更したことが異なる分散物 (52)、(53)、(54)、(55) を調整した。分散物を、平均粒子サイズ (マルバーン社製マスターサイザーを用いて測定) および経時安定性 (5% に希釈して室温にて 1 カ月間保存) で評価した。結果を写真性能と共に表-K に示す。本発明の化合物が分散性 (粒子の微粒子化と微粒子の安定性付与) に優れていることは明らかである。

【0171】〔感光材料の作成〕下塗りを実施した三酢酸セルロースフィルム支持体 (厚さ 140 μm、乳剤面の反対側に下記の導電性ポリマーと酸化スズ微粒子を含有する親水性コロイド層を設けてある) に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料 501 を作成した。

【0172】

【化39】

CC1=C(C(=O)N1C(=O)N2C(=O)C=C(C=C2)C(=O)O)C(=O)N3C(=O)C=C(C=C3)C(=O)O

0.18

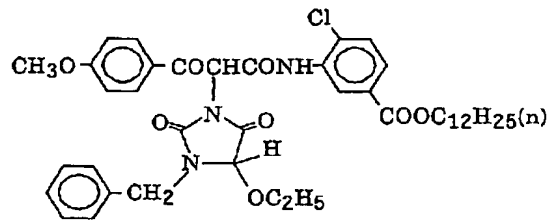
105	106
C p d 5-5	0. 0 1 5
溶媒 (S o l v 5-5)	0. 5 0
溶媒 (S o l v 5-6)	0. 3 2
C p d 5-7	0. 0 0 0 2
C p d 5-8	0. 0 0 3
C p d 5-2	0. 0 0 3
【0178】	
第5層 (混色防止層)	
ゼラチン	0. 4 0
C p d 5-5	0. 0 3
溶媒 (S o l v 5-3)	0. 0 3
溶媒 (S o l v 5-4)	0. 0 3
【0179】	
第6層 (緑感性乳剤層)	
塩臭化銀乳剤 (立方体、平均ハロゲン組成 $Br/Cl = 2.5$ モル% : 7.5 モル%、平均粒子サイズ $0.25 \mu m$ の金硫黄増感乳剤 G1 と $0.1 \mu m$ の金硫黄増感乳剤 G2 の 1 : 3 混合物 (銀モル比))	
ゼラチン	0. 5 2
マゼンタカプラー (E x M 5-1)	1. 2 9
C p d 5-9	0. 6 1
C p d 5-9	0. 0 0 1
C p d 5-5	0. 0 1 2
溶媒 (S o l v 5-3)	0. 1 5
C p d 5-10	0. 0 0 3
C p d 5-11	0. 0 0 2
C p d 5-12	0. 0 0 3
【0180】	
第7層 (保護層)	
ゼラチン	0. 9 8
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17%)	0. 0 5
流動パラフィン	0. 0 2
【0181】 ここで使用した化合物を以下に示す。 【化40】	
【0182】	

107

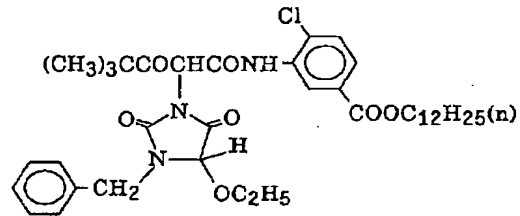
108

ExY5-1

(1)

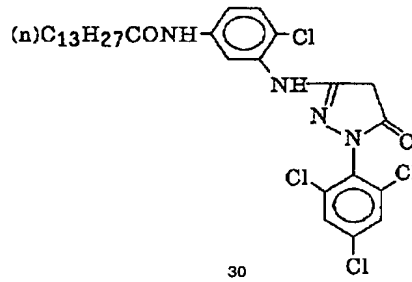


(2)



(1), (2) の 76 : 24 の混合物 (重量比)

ExM5-1



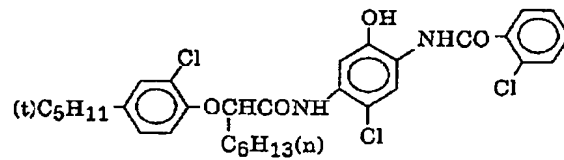
30

【 0 1 8 3 】

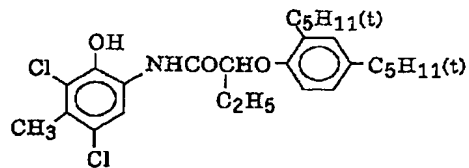
【 化 4 1 】

ExC5-1

(1)



(2)



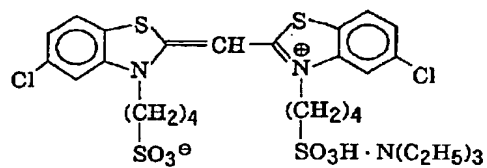
(1), (2) の 88 : 12 の混合物 (重量比)

50

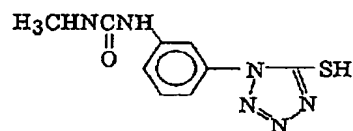
【 0 1 8 4 】

【化 4 2】

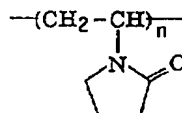
(Cpd5-1)



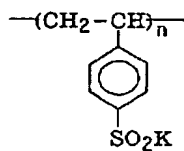
(Cpd5-2)



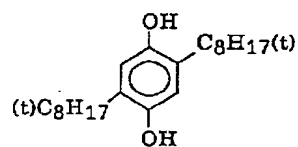
(Cpd5-3)



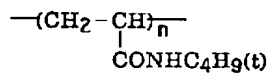
(Cpd5-4)



(Cpd5-5)



(Cpd5-6)



平均分子量約60,000

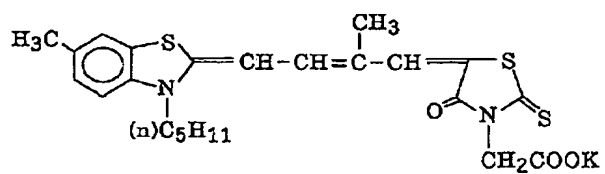
【 0 1 8 5 】

【化 4 3】

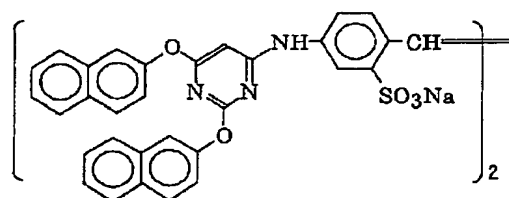
111

112

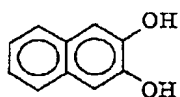
(Cpd5-7)



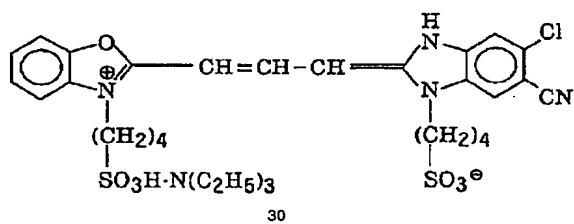
(Cpd5-8)



(Cpd5-9)



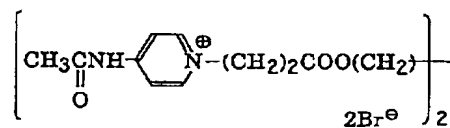
(Cpd5-10)



【0186】

【化44】

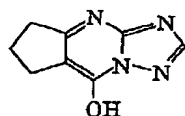
(Cpd5-11)



【0187】

【化45】

(Cpd5-12)

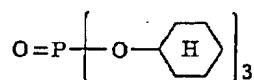


40

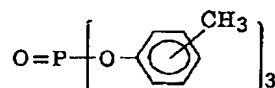
50

113

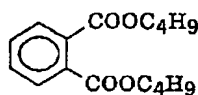
(Solv5-1)



(Solv5-3)

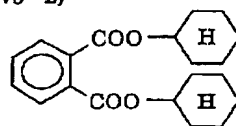


(Solv5-5)

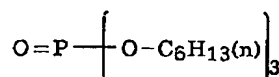


114

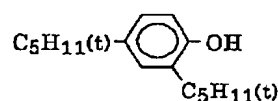
(Solv5-2)



(Solv5-4)



(Solv5-6)

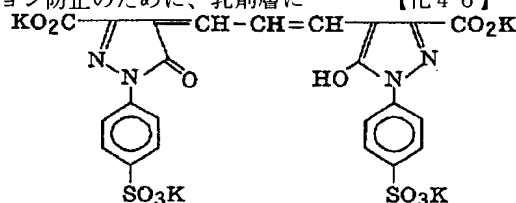
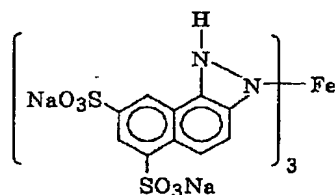


【0188】各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。またイラジエーション防止のために、乳剤層に

下記の染料（括弧内は塗布量を表す）を添加した。

【0189】

【化46】

(0.043g/m²)(0.098g/m²)

【0190】次に試料501に対し、黒色染料①の分散物(51)をそれぞれ表-Kの(52)、(53)、(54)、(55)に変更しただけの試料502～505を作成した。

【0191】〔感光材料の処理及び評価〕各試料は、感光計（富士写真フィルム株式会社性FWH型、光源の色温度3200K）を用い、B、GまたはRフィルターを介して1/100秒6万ルクスでセンチメートル用の階調露光を与え、イーストマンコダック社から公表されているECP-2プロセスに従って処理した。処理済み試料のB、GまたはRフィルターを介して透過濃度を測定していわゆる特性曲線を得、写真性能を比較した。鮮鋭度測定用光学ウェッジ及び（Y、MまたはC）フィルターを通して露光し、CTF0.8を与える空間周波数（本/mm）をもって鮮鋭度も評価した。

【0192】その結果、本発明の化合物を用いた感光材料501は良好な写真性能を示したのに対し、感光材料503では鮮鋭度は変わらないものの感材の一部にムラが生じており、それは分散剤を増加した感光材料504

でも改良されない。感光材料502では一面に塗布面状の悪化が見られた（ムラや面状悪化はいずれも染料分散物の凝集に起因すると推定している）。また、分散物(53)に本発明の化合物を添加した分散物(55)を用いた感光材料505は、感光材料501同等の性能を示し、ムラなどの異常は認められなかった。一方、黒色染料①の5%固体分散物を室温で1カ月保存後に使用しようとしたところ、分散物(51)、(55)では何等異常がみられずフレッシュと同等の写真性能が得られたのに対し、分散物(53)、(54)では著しい粘土上昇がみられ（チキソトロピー性を示す）、それを用いた感光材料ではムラの増加が認められた。分散物(52)では保存容器の底に染料の凝集物が沈殿し、細分散不能となったため塗布できなかった。これらの結果からあきらかなように、本発明の化合物は粒子の微細化と安定化という分散剤としての優れた性能を兼ね備えており、感光材料に組み込む際にもショック凝集を起しにくいことがわかる。

【0193】

【表 15】

表-K

分散物 No	分散助剤	平均 粒径	分散 安定性	感材 No	塗布 面状	鮮鋭度			備 考
						Y	M	C	
(51)	(P-2)	0.42	○	501	○	15	30	30	本発明
(52)	A	0.52	×	502	×	—	—	—	比較例
(53)	B	0.48	△	503	△	15	30	30	比較例
(54)	Bを2倍量	0.47	△	504	△	15	30	30	比較例
(55)	B+(P-2)	0.48	○	505	○	15	30	30	本発明

A: カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(商品名第一工業製薬製セロゲン6A)

B: 下記構造のナフタレンスルホン酸縮合物

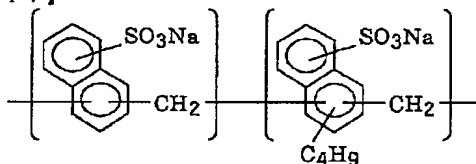
(51)~(53)の分散剤量は染料の20wt%使用。

(54)はBを染料の40wt%用いて分散。

(55)はBを染料の20wt%用いて分散後、(P-2)を20wt%分散物に添加。

【0194】

【化 47】



【0195】

【発明の効果】本発明によれば、種々の用途の写真要素中に、副作用の生じやすい低分子界面活性剤を多量に用いることなく、水不溶性写真有用物質を安定に導入できる。更に、水不溶性の写真有用物質の分散物を微粒化することができる。また本発明の一般式 (I) の化合物

20

を写真要素の最外層に用いることにより、その表面を疎水的にし、それによって他の材料への接着、あるいは処理液の表面への付着（従って処理液の次浴への持ち込み）を抑制し、更には乾燥を速めることができる。特に、 R^1 が、疎水性重合体の場合には、疎水性写真用物質の分散安定性を高める効果がより大きく、また最外層に用いたときの表面疎水化の効果もより大きい。更に、重合体Pの構造単位Cがカルボキシル基を有するモノマーで、且つ構造単位Aがビニルアルコール、構造単位Bが酢酸ビニルよりなる化合物は、ゼラチンとの相溶性がよく、上記効果を有する透明度の高い写真要素を提供することができる。特に、構造単位Cがイタコン酸の場合その効果が顕著である。

【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 2 月 14 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 10

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 10】 前記 R^1 が $-H$ であり、 R^2 が $-CH_3$ であり、P の構造単位 C がイタコン酸又はマレイン酸である請求項 1~8 のいずれかに記載の写真要素。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】これらの中で構造単位 A としては、ビニルアルコール単位が、構造単位 B としては酢酸ビニル単位が、また構造単位 C としてはカルボン酸（アンモニウム

塩、又は Na、K 等の金属塩を含む）を含むビニルモノマー単位又はスルホン酸（アンモニウム塩、又は Na、K 等の金属塩を含む）を含むビニルモノマー単位がより好ましい単位である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】本発明の一般式 (I) で表される化合物は水溶性から水分散性まで広い範囲のものを含む。本発明の一般式 (I) で表される化合物が水溶性又は水分散性である限りにおいては、重合体 P が上記構造単位 A、B 及び C 以外の構造単位を含むことも何ら差し支えなく、これらの構造単位として、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル

又はフッ化ビニル単位が挙げられる。該重合体Pの重合度は10～3500、好ましくは10～2000、更に好ましくは10～1000、特に好ましくは10～500である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】写真要素においては、写真性、製造適性、物理性などの理由でゼラチンが最も一般的に用いられる。本発明の一般式(I)で表される化合物をゼラチンと1重量%以上の割合で混合して用いる場合、ゼラチンと相溶する組成の化合物が好ましい。そのような化合物としては、構造単位Bが50モル%以下、構造単位Cがカルボキシル基を含み且つ該カルボキシル基が単位あたり1個の場合その含率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは15モル%以上であり、該カルボキシル基が単位あたりn個の場合その含率は上記の1/nが好ましい。ゼラチンとの相溶性の観点より特に好ましい本発明の一般式(I)で表される化合物としては、重合体Aがビニルアルコールで含率が50モル%以上、重合体Bが酢酸ビニルで40モル%以下、重合体Cがイタコン酸又はマレイン酸(これらのアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)で2モル%以上である重合体である。また写真要素は通常親水性バインダーの多層構成よりなるが、層構成によってはある層のバインダーとして、本発明の一般式(I)で表される化合物を単独で用いることもでき、そのような場合にはゼラチンと相溶性が十分でないものも用いることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

【補正内容】

【0125】水溶性ポリマー(1) スミカゲルL5-H
〔住友化学(株)製〕

水溶性ポリマー(2) カッパーカラギナン〔タイター(株)製〕

水溶性ポリマー(3) デキストラン(分子量30万)

蛍光増白剤(1) 2,5-ビス(5-t-ベンゾオキサゾル(2))チオフェン

高沸点有機溶媒(1) エンパラ40〔味の素(株)製〕

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0192

【補正方法】変更

【補正内容】

【0192】その結果、本発明の化合物を用いた感光材料501は良好な写真性能を示したのに対し、感光材料503では鮮鋭度は変わらないものの感材の一部にムラが生じており、それは分散剤を増加した感光材料504でも改良されない。感光材料502では一面に塗布面状の悪化が見られた(ムラや面状悪化はいずれも染料分散物の凝集に起因すると推定している)。また、分散物(53)に本発明の化合物を添加した分散物(55)を用いた感光材料505は、感光材料501同等の性能を示し、ムラなどの異常は認められなかった。一方、黒色染料①の5%固体分散物を室温で1カ月保存後に使用しようとしたところ、分散物(51)、(55)では何等異常がみられずフレッシュと同等の写真性能が得られたのに対し、分散物(53)、(54)では著しい粘度上昇がみられ(チキソトロピー性を示す)、それを用いた感光材料ではムラの増加が認められた。分散物(52)では保存容器の底に染料の凝集物が沈殿し、再分散不能となったため塗布できなかった。これらの結果からあきらかなように、本発明の化合物は粒子の微細化と安定化という分散剤としての優れた性能を兼ね備えており、感光材料に組み込む際にもショック凝集を起こしにくいことがわかる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0195

【補正方法】変更

【補正内容】

【0195】

【発明の効果】本発明によれば、種々の用途の写真要素中に、副作用の生じやすい低分子界面活性剤を多量に用いることなく、水不溶性写真有用物質を安定に導入できる。更に、水不溶性の写真有用物質の分散物を微粒化することができる。また本発明の一般式(I)の化合物を写真要素の最外層に用いることにより、その表面を疎水的にし、それによって他の材料への接着、あるいは処理液の表面への付着(従って処理液の次浴への持ち込み)を抑制し、更には乾燥を速めることができる。特に、R¹が、疎水性重合体の場合には、疎水性写真有用物質の分散安定性を高める効果がより大きく、また最外層に用いたときの表面疎水化の効果もより大きい。更に、重合体Pの構造単位Cがカルボキシル基を有するモノマーで、且つ構造単位Aがビニルアルコール、構造単位Bが酢酸ビニルよりなる化合物は、ゼラチンとの相溶性がよく、上記効果を有する透明度の高い写真要素を提供することができる。特に、構造単位Cがイタコン酸又はマレイン酸の場合その効果が顕著である。